

**Untersuchung von Solvationsschichten ionischer  
Flüssigkeiten und ihrer Mischungen mit Metall- und  
Halbleiterverbindungen sowie Wasser mittels  
Rasterkraftmikroskopie und IR/Raman Spektroskopie**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Tong Cui**

aus Laiyang, Provinz Shandong, China

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

20.12.2018

Dekan

Prof. Dr. –Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Dieter Kaufmann

Betreuer

Prof. Dr. Frank Endres

Gutachter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

## Motivation

Unter den zahlreichen chemischen Lösungsmitteln nehmen ionische Flüssigkeiten (*engl. Ionic Liquids*, ILs) eine einzigartige Position ein. Bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeiten stehen derzeit im Mittelpunkt intensiver Forschungsaktivitäten. Ein Großteil dieses Interesses kommt von ihren "abstimmbaren" Eigenschaften. Ihre wichtigen physikalischen Parameter, z. B. Polarität, Viskosität, Lewis-Acidität usw., können durch die Auswahl von geeigneten Kationen und Anionen kontrolliert werden. Die feine Kontrolle wird durch die Variation der Molekülstruktur möglich. Diese "Designer"-Eigenschaften führten zu einer großen Anzahl von Forschungsartikeln, in denen ILs als Lösungsmittel für viele chemische Synthesen eingesetzt wurden. ILs haben viele hochwertige Eigenschaften, z. B. hohe thermische Stabilität, niedriger Dampfdruck, hohe Ionenleitfähigkeit, steuerbare Mischbarkeit, geringe Brennbarkeit und ein weites elektrochemisches Fenster. Aus ILs können Metalle, Halbleiter und deren Legierungen abgeschieden werden, ferner sind sie für Batterien als nicht brennbare Elektrolyte interessant.

Von größter Wichtigkeit ist daher, ein fundamentales Verständnis der Elektrolyteigenschaften zu erhalten. Viele Anwendungen von ILs als Elektrolyte in elektrochemischen Reaktionen sind durch das begrenzte theoretische Verständnis der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche limitiert. In wässrigen Systemen existiert eine elektrochemische Doppelschicht (*engl. Electrochemical Double Layer*, EDL), die aus einer Monolage Ionen besteht. Die Ionen ordnen sich auf einer geladenen Elektrodenoberfläche an, wie ursprünglich von Helmholtz vorgeschlagen<sup>[1]</sup>. Allerdings sind ILs in der Volumenphase und an Oberflächen anders als wässrige oder organische Lösungsmittel strukturiert, weil sie eine Reihe starker Wechselwirkungen haben, z. B. Coulomb-, Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen. ILs zeigen eine höhere Ionenladungsdichte als wässrige Elektrolyte. Reine ILs bestehen nur aus Ionen (ohne irgendein molekulares Lösungsmittel), die im allgemeinen groß und asymmetrisch sind. Deswegen gilt die klassische Gouy-Chapman-Stern-Theorie für wässrige Elektrolyte nicht für IL-Systeme.

Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte sind von großer Bedeutung auch für Batterien, bspw. Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und Wasser. In den letzten Jahren wurden ca. 400 Publikationen über ILs mit Wasser veröffentlicht. Viele Mischungen von ILs mit Wasser sind daher sehr interessant, weil z. B. 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat, Cholin acetat und Cholin methylsulfonat usw. kostengünstige Elektrolyte ermöglichen. Bei einigen Systemen gibt es keine makroskopische

Mischungslücke, sodass der Übergang „reine IL“ bis hin zu hoch verdünnten wässrigen Elektrolyten untersuchbar wird.

Die Solvationsschichten ionischer Flüssigkeiten können elektrochemische Reaktionen beeinflussen, darüber hinaus kann die Elektrode/Elektrolyte-Grenzfläche das Wachstum von Metallen beeinflussen <sup>[2]</sup>. Insgesamt ergibt sich, dass die Elektrode/Elektrolyte-Grenzfläche eine wichtige Rolle für elektrochemische Reaktionen spielt. In der vorliegenden Arbeit wurde die *in situ* Rasterkraftmikroskopie eingesetzt, um das Grenzflächenverhalten einiger ionischer Flüssigkeiten und darauf basierenden Elektrolyten zu untersuchen.

## Aufgabestellung

Die Aufgabestellung der vorliegenden Arbeit lässt sich in vier Schwerpunkte einteilen:

### 1) Grenzflächenuntersuchung von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten (ILs)

Folgende vier ionische Flüssigkeiten, die aus dem [EMIm]<sup>+</sup>-Kation und verschiedenen Anionen bestehen, wurden ausgewählt: 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIm]TFSI), 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat ([EMIm]TfO), 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylsulfonat ([EMIm]OMs) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat ([EMIm]OAc). Mit der Infrarotspektroskopie soll der Einfluss von Anionen in der Volumenphase spektroskopisch untersucht werden. Danach werden Grenzflächenuntersuchung mittels *in situ* AFM durchgeführt, um den Einfluss der Anion zu untersuchen.

### 2) Grenzflächenuntersuchung von ILs mit Wasser

Der Einfluss von Wasser in 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat ([EMIm]TfO) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat ([EMIm]OAc) wird untersucht. Zunächst wird Zyklovoltammetrie durchgeführt, um die Änderung des elektrochemischen Verhaltens in der Gegenwart von Wasser zu bestimmen. Es folgen Untersuchungen in der Volumenphase mit Infrarotspektroskopie, sowie Grenzflächenuntersuchungen mittels *in situ* AFM.

### 3) Grenzflächenuntersuchung von Zinksalzen und Additiven in ILs

In diesem Teil der Arbeit sollen folgende Zinksalz/Additiv-Systeme in ILs untersucht werden: ZnCl<sub>2</sub>/GaCl<sub>3</sub> in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethylsulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) und Zn(TfO)<sub>2</sub>/Ni(TfO)<sub>2</sub> in 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat ([EMIm]TfO). Zunächst erfolgt eine zykovoltammetrische Charakterisierung der elektrochemischen Abscheidung von Zink. Aus REM- und *in situ* AFM-Untersuchungen kann man ableiten, welchen Einfluss die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche auf das Wachstum der Zinkabscheidung hat.

### 4) Grenzflächenuntersuchung von Halbleiterverbindungen in ILs

Das elektrochemische Verhalten von SiCl<sub>4</sub> soll in drei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, die aus dem [Py<sub>1,4</sub>]<sup>+</sup>-Kation und drei verschiedenen Anionen bestehen, untersucht werden. In den IR/Raman-Spektren sollen Änderungen in den Eigenschaften der ILs bzw. ihren Lösungen mit SiCl<sub>4</sub> bestimmt werden.

Zur Untersuchung der IL/Au(111)-Grenzflächenstruktur in der Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ ), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethylsulfonat ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ ) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ ) bei verschiedenen Elektrodenpotentialen wird *in situ* AFM verwendet. Die Frage ist, welchen Einfluss die Anionen der IL auf die Struktur der  $\text{GaCl}_3$ -IL/Elektrode-Grenzfläche haben.

Die letzte Aufgabe ist die Ge-Abscheidung an der IL/Elektrode-Grenzfläche in Anwesenheit von  $\text{GeCl}_4/\text{GeBr}_4$  in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ ) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ ). Mit der Zyklovoltammetrie kann man die Reduktionspotentiale von Germanium in ILs finden. Informationen zur Topographie der Germaniumabscheidung sollen mit dem Rasterelektronenmikroskop erhalten werden. Zur Verständnis der Wachstumsprozess der Germaniumabscheidung sollen Grenzflächenuntersuchungen mittels *in situ* AFM durchgeführt werden.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Ionische Flüssigkeiten .....	1
1.1.1 Geschichte und Entwicklung ionischer Flüssigkeiten.....	1
1.1.2 Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten.....	2
1.1.2.1 Schmelzpunkt .....	2
1.1.2.2 Dampfdruck.....	3
1.1.2.3 Thermische Stabilität.....	3
1.1.2.4 Leitfähigkeit .....	3
1.1.2.5 Löslichkeit .....	4
1.1.2.6 Viskosität.....	4
1.1.2.7 Dichte .....	5
1.1.2.8 Elektrochemisches Fenster .....	5
1.2 Grenzfläche Ionische Flüssigkeit/Elektrode .....	6
1.2.1 Doppelschichtstrukturen.....	6
1.2.2 Grenzfläche Elektrode/ionische Flüssigkeiten.....	8
1.3 Einflussfaktoren für Grenzflächen IL/Elektrode .....	11
1.3.1 ILs mit unterschiedlichen Anionen .....	11
1.3.2 Wasser in ILs .....	11
1.3.3 Zinksalze (mit bzw. ohne Additive) in ILs.....	12
1.3.4 Halbleiterverbindungen in ILs .....	12
2. Experimenteller Teil.....	14
2.1 Verwendete Chemikalien.....	14
2.2 Kraft-Abstandskurven mittels Rasterkraftmikroskopie .....	16
2.2.1 Kurze Einführung in die Rasterkraftmikroskopie .....	16
2.2.2 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops .....	16
2.2.3 Messung von Kraft-Abstandskurven .....	17

2.2.4 Auswertung der AFM-Messungen.....	20
2.2.5 AFM-Zelle .....	20
2.3 Elektrochemische Messungen .....	21
2.4 Infrarot- und Raman- Spektroskopie .....	24
2.4.1 Infrarot-Spektroskopie.....	24
2.4.2 Raman-Spektroskopie.....	25
3. Ergebnisse und Diskussion.....	28
3.1 Grenzflächenuntersuchung von ILs mit unterschiedlichen Anionen.....	28
3.1.1 Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken in ionischen Flüssigkeiten .....	28
3.1.2 Kraft-Abstandskurven von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten .....	30
3.2 Grenzflächenuntersuchung von ILs mit Wasser.....	33
3.2.1 Grenzflächenuntersuchung von [EMIm]TfO/Wasser .....	33
3.2.1.1 IR- und Raman-Spektren von [EMIm]TfO/Wasser .....	33
3.2.1.2 Zyklovoltammetrie von [EMIm]TfO/Wasser .....	37
3.2.1.3 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von [EMIm]TfO/Wasser.....	39
3.2.2 Grenzflächenuntersuchung von [EMIm]OAc/Wasser .....	44
3.2.2.1 IR- und Raman-Spektren von [EMIm]OAc mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen .....	45
3.2.2.2 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von [EMIm]OAc mit Wasser .....	48
3.2.2.3 Zyklovoltammetrie von [EMIm]OAc mit Wasser und Zn(OAc) <sub>2</sub> .....	51
3.2.2.4 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von [EMIm]OAc mit Wasser und Zn(OAc) <sub>2</sub> .....	53
3.3 Grenzflächenuntersuchung von Zinksalzen und Additiven.....	55
3.3.1 Grenzflächenuntersuchung von ZnCl <sub>2</sub> mit GaCl <sub>3</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO .....	55
3.3.1.1 Zinkabscheidung aus ZnCl <sub>2</sub> /Zn(TfO) <sub>2</sub> ohne bzw. mit GaCl <sub>3</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO.....	55
3.3.1.2 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von ZnCl <sub>2</sub> ohne bzw. mit GaCl <sub>3</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO .....	58
3.3.1.3 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von Zn(TfO) <sub>2</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO .....	61
3.3.2 Grenzflächenuntersuchung von Zn(TfO) <sub>2</sub> mit Ni(TfO) <sub>2</sub> .....	63



3.3.2.1 Zn-Abscheidung aus $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ ohne bzw. mit $\text{Ni}(\text{TfO})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{TfO}$ .....	63
3.3.2.2 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ ohne bzw. mit 0,015 M $\text{Ni}(\text{TfO})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{TfO}$ .....	64
3.4. Grenzflächenuntersuchung von Halbleiterverbindungen in ILs .....	67
3.4.1 Grenzflächenuntersuchung von $\text{SiCl}_4$ in unterschiedlichen ILs .....	67
3.4.1.2 Raman-Spektren von $\text{SiCl}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ , $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ .....	69
3.4.1.3 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von $\text{SiCl}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ , $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ .....	71
3.4.1.4 Änderung der Morphologie der Si-Abscheidung .....	78
3.4.2 Grenzflächenuntersuchung von $\text{GaCl}_3$ in ILs .....	80
3.4.3 Grenzflächenuntersuchung von $\text{GeCl}_4$ und $\text{GeBr}_4$ in ILs .....	84
3.4.3.1 CV und REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen.....	84
3.4.3.2 <i>In situ</i> AFM-Ergebnisse von $\text{GeCl}_4/\text{GeBr}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ ....	86
4. Zusammenfassung .....	91
5. Ausblick .....	94
6. Publikationen.....	95
7. Literaturverzeichnis.....	97
8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis.....	106
9. Anhang .....	111



## 1. Einleitung

### 1.1 Ionische Flüssigkeiten

#### 1.1.1 Geschichte und Entwicklung ionischer Flüssigkeiten

Unter Ionischen Flüssigkeiten versteht man Verbindungen, welche ausschließlich aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C aufweisen <sup>[3]</sup>. Das erste niedrig schmelzende Salz, Ethylammoniumnitrat, mit einem Schmelzpunkt von 12 °C, wurde von Walden 1914 beschrieben <sup>[4]</sup>. Intensiver erforscht wurden Systeme basierend auf  $\text{AlCl}_3$  und organischen Salzen wie 1-Butylpyridiniumchlorid, 1-Ethyl-3-ethylimidazoliumchlorid, 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid usw.. Einige Arbeiten zur Abscheidung von Aluminium aus Mischungen von 1-Ethylpyridiniumhalogeniden und Aluminiumchlorid wurden von Hurley und Wier publiziert <sup>[5-7]</sup>. Während der 1970er und 1980er Jahre wurden diese Flüssigkeiten hauptsächlich für elektrochemische Anwendungen untersucht <sup>[8-12]</sup>. In der Mitte der 1980er Jahre, wurden erstmals ionische Flüssigkeiten mit niedrigem Schmelzpunkt als Lösungsmittel für die organische Synthese eingesetzt <sup>[13, 14]</sup>. In den 1990er Jahren wurden die ersten luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten synthetisiert, und ihnen wurde der Begriff „Ionische Flüssigkeiten“ zugewiesen. Die Anzahl möglicher Flüssigkeiten wird auf ein Milliarde geschätzt. <sup>[15]</sup>

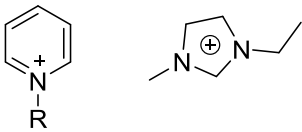
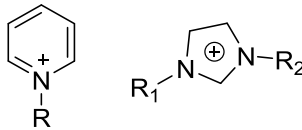
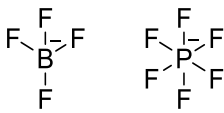
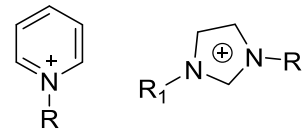
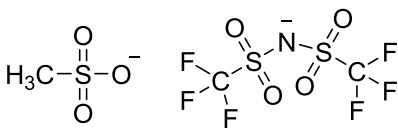
Da  $\text{AlCl}_3$  sehr hygroskopisch ist, kann diese erste Generation von ionischen Flüssigkeiten nur unter zumindest trockener Luft gehandhabt werden. Aus diesem Grund, ist die Synthese von luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten, die als zweite Generation von ionischen Flüssigkeiten bezeichnet werden, von großem Interesse für Anwendungen auf verschiedensten Gebieten. Die ersten luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten wurden in 1992 von Wilkes und Zaworotko veröffentlicht <sup>[16]</sup>. Diese ionischen Flüssigkeiten bestehen aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium als Kation und entweder Tetrafluorborat ( $\text{BF}_4^-$ ) oder Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ) als Anion. Sie können prinzipiell an Luft hergestellt und gehandhabt werden. Später zeigte sich aber, dass durch Expositionen in feuchter Atmosphäre über eine längere Zeit und insbesondere bei höheren Temperaturen einige Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften auftreten <sup>[17, 18]</sup>.

Aus dem oben genannten Grund wurden ionische Flüssigkeiten der dritten Generation basierend auf hydrophoben und stabilen Anionen wie Trifluormethylsulfonat ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) und Bis(trifluormethylsulfonyl)amid  $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-]$  entwickelt <sup>[19, 20]</sup>. Diese ionischen Flüssigkeiten stellen aufgrund ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften eine

## 1. Einleitung

interessante Klasse von Lösungsmitteln dar <sup>[21]</sup>. Die ionischen Flüssigkeiten der dritten Generation können unter Schutzgas auf bis zu 300 °C erhitzt und so leicht getrocknet werden <sup>[22, 23]</sup>. Tab. 1.1 zeigt einige typische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten.

Tab. 1.1 Typische Kationen und Anionen von Ionischen Flüssigkeiten

	Kationen	Anionen
Ionische Flüssigkeiten der ersten Generation		$\text{AlCl}_4^-$ $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$
Ionische Flüssigkeiten der zweiten Generation		
Ionische Flüssigkeiten der dritten Generation		

### 1.1.2 Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Als Lösungsmittel zeigen diese Flüssigkeiten viele attraktive physikalische und chemische Eigenschaften, z. B. niedrige Schmelzpunkte, meist vernachlässigbare Dampfdrücke bei oder nahe Raumtemperatur, gute chemische und thermische Stabilität, gute Leitfähigkeiten und große elektrochemische Fenster von bis zu  $\pm 3\text{V}$  vs. NHE.

#### 1.1.2.1 Schmelzpunkt

Das einfachste Beispiel eines einfachen geschmolzenen Salzes ist Natriumchlorid mit einem Schmelzpunkt von 801 °C <sup>[24, 25]</sup>. Laut Definition haben ionische Flüssigkeiten Schmelzpunkte von unter 100 °C, und die meisten von ihnen sind sogar um 20 °C flüssig. Sowohl Kationen und Anionen tragen zu den niedrigen Schmelzpunkten ionischer Flüssigkeiten bei. So liegt der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium mit  $[\text{TFSA}]^-$  als Anion bei -3 °C <sup>[26]</sup>. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist eine Folge der chemischen Zusammensetzung von ionischen Flüssigkeiten. Ionische Flüssigkeiten enthalten große asymmetrische Kationen im Vergleich zu ihren kleinen anorganischen Gegenständen in geschmolzenen Salzen. In manchen Fällen spielen die Anionen eine Rolle bei der Abnahme

## 1. Einleitung

---

des Schmelzpunktes. Größere Anionen führen zu meistens einer Verringerung des Schmelzpunktes.<sup>[27, 28]</sup>

### 1.1.2.2 Dampfdruck

Ionische Flüssigkeiten haben meistens einen sehr niedrigen Dampfdruck. Ihr Dampfdruck befindet sich bei 25 °C oft unter  $10^{-10}$  mbar. Einige ionische Flüssigkeiten können mit sehr geringen Raten auch destilliert werden.<sup>[29]</sup> Aufgrund des kleinen Dampfdrucks bilden ionische Flüssigkeiten keine Azeotrope mit anderen Stoffen.

### 1.1.2.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten ist durch die chemischen Bindungen begrenzt<sup>[30]</sup>. Zumindest für kurze Zeit können ILs bei Temperaturen von bis zu 450 °C thermisch stabil sein<sup>[23]</sup>. Wilkes *et al.*<sup>[31]</sup> berichteten, dass die ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborat, 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat und 1,2-Dimethyl-3-Propylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid jeweils bei Temperaturen von 445 °C, 423 °C bzw. 457 °C kurzzeitig stabil sind. Da die meisten ionischen Flüssigkeiten extrem niedrige Dampfdrücke haben, kann Wasser durch Erhitzen unter Vakuum entfernt werden. Wassergehalte von unter 1 ppm sind mit den meisten Flüssigkeiten einfach zu erreichen.

### 1.1.2.4 Leitfähigkeit

Wie bei jedem Lösungsmittel, das in einem elektrochemischen Prozess verwendet wird, ist die Leitfähigkeit einer ionischen Flüssigkeit von hoher Bedeutung. Im Vergleich zu organischen Elektrolyten haben ionische Flüssigkeiten bessere Leitfähigkeiten (bis zu  $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>. Allerdings sind ihre Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur gewöhnlich niedriger als die von konzentrierten wässrigen Elektrolyten. Da ionische Flüssigkeiten nur aus Ionen bestehen, sollte man ziemlich hohe Leitfähigkeiten erwarten. Allerdings hängt die Leitfähigkeit einer Lösung nicht nur von der Anzahl der Ladungsträger ab, sondern auch von deren Beweglichkeit. Ionenpaarbildung und Ionenaggregation führen bzw. zu verringerter Leitfähigkeit.<sup>[33]</sup> In einer Reihe von Kationen, nimmt die Leitfähigkeit in der Reihenfolge 1-Alkyl-3-methylimidazolium > N, N-Dialkylpyrrolidinium > Tetraalkylammonium ab, wenn das Anion nicht verändert wird. Dies wurde mit einer Abnahme der Planarität des kationischen Kerns erklärt. Die Ebenheit des Imidazoliumrings scheint eine höhere Leitfähigkeit zu ergeben als die tetraedrische Anordnung der Alkylgruppen von

## 1. Einleitung

Ammoniumsalzen, wobei ionische Flüssigkeiten mit Pyrrolidinium-Ionen eine mittlerer Geometrie und Leitfähigkeit aufweisen. <sup>[20]</sup>

### 1.1.2.5 Löslichkeit

Ionische Flüssigkeiten (ILs) werden als neue Reaktionslösungsmittel verwendet. Die Art des Anions kann eine signifikante Wirkung sowohl auf die Solvatisierungsfähigkeit als auch auf die Selektivität der stationären Phasen einer ionischen Flüssigkeit haben. <sup>[28, 34, 35]</sup> Die Löslichkeit von polaren Verbindungen, die aromatische Gruppen enthalten, ist in ionischen Flüssigkeiten aufgrund höherer Dispersionswechselwirkungen meistens besser als in wässriger Lösung <sup>[32, 36]</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Löslichkeit von Metallsalzen, aufgrund der schwachen Koordinationsfähigkeit der sperrigen Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten, manchmal gering.

### 1.1.2.6 Viskosität

Ionische Flüssigkeiten haben in der Regel eine höhere Viskosität als andere molekulare Lösungsmittel. Ihre Viskosität liegt im Bereich von 10 bis 500 mPa·s bei Raumtemperatur. Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten wird durch Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken bestimmt. Eine hohe Viskosität führt zu niedrigen Diffusionskoeffizienten und führt somit zu einem langsamen Stoffübergang in ionischen Flüssigkeiten. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität ist viel deutlicher als auf die Dichte, wo eine starke Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur beobachtet wird. <sup>[37-40]</sup>

Tab. 1.2 Viskosität von  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$  Salzen bei 10 °C, 20 °C und 30 °C <sup>[41]</sup>

	Viskosität [mPa·s]		
	10 °C	20 °C	30 °C
$[\text{C}_4\text{Mim}]\text{BF}_4$	186	105	65
$[\text{C}_4\text{Mim}]\text{PF}_6$	615	308	173

Eine längere Alkylkette des Kations führt zu einer Erhöhung der Viskosität (Tab. 1.3).

Tab. 1.3 Viskosität von  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$  Salzen bei 20 °C in Abhängigkeit verschiedener Kettenlängen der Seitenkette <sup>[41]</sup>

	Viskosität [mPa·S]
$[\text{C}_4\text{Mim}]\text{BF}_4$	105

## 1. Einleitung

[C <sub>8</sub> Mim]BF <sub>4</sub>	135
[C <sub>10</sub> Mim]BF <sub>4</sub>	417
[C <sub>4</sub> Mim]PF <sub>6</sub>	308
[C <sub>8</sub> Mim]PF <sub>6</sub>	857

### 1.1.2.7 Dichte

Meistens liegen die Dichten von ionischen Flüssigkeiten bei 1 bis 1,6 g·cm<sup>-3</sup> bei 25 °C und ihre Dichten nehmen mit steigender Alkylkettenlänge im Kation ab. Die Dichten von ionischen Flüssigkeiten werden durch Kationen und Anionen beeinflusst. Die Reihenfolge der zunehmenden Dichte für ionische Flüssigkeiten lautet bei gleichem Kation: (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> > CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>[42]</sup>

### 1.1.2.8 Elektrochemisches Fenster

Das elektrochemische Fenster beschreibt den elektrochemischen Potentialbereich, in dem der Elektrolyt an einer Elektrode nicht reduziert oder oxidiert wird. Das elektrochemische Fenster spielt eine wichtige Rolle bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen und Halbleitern. In vielen Fällen wurde gefunden, dass Anionen bei ausreichend hohen Potentialen oxidiert werden können, und bei ausreichend niedrigem Potential können organische Kationen reduziert werden. Die elektrochemische Abscheidung von Elementen und Verbindungen in Wasser ist durch das relativ kleine elektrochemische Fenster von etwa 1,2 V begrenzt, während in den meisten ionischen Flüssigkeiten mehr als 4 V erreichbar sind<sup>[43]</sup>. Das weite elektrochemische Fenster von ionischen Flüssigkeiten ermöglicht die Abscheidung von Metallen und Legierungen bei Raumtemperatur, was früher nur aus geschmolzenen Salzen bei hoher Temperatur erreicht werden konnte. (Abb. 1.1)

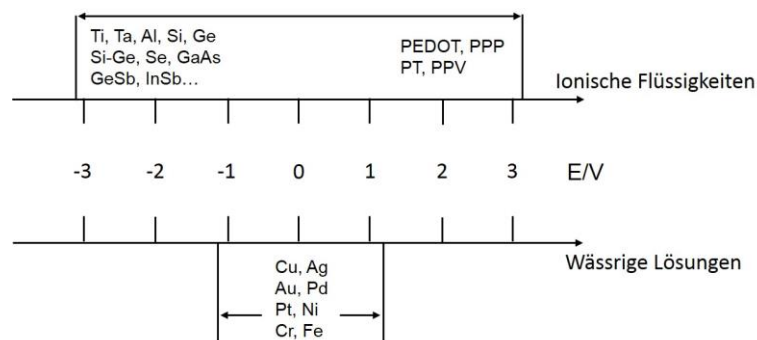


Abb. 1.1 Schematische Gegenüberstellung des elektrochemischen Fensters von Wasser mit dem elektrochemischen Fenster von Ionischen Flüssigkeiten

### 1.2 Grenzfläche Ionische Flüssigkeit/Elektrode

#### 1.2.1 Doppelschichtstrukturen

Bei direktem Kontakt zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit können einige Reaktionen an einer Grenzfläche stattfinden wie bspw. Aufladung der Oberfläche durch Ionendesorption oder -adsorption. Die Desorption/Adsorption hängt von der Ionenaktivität in der Lösung und der chemischen Potentialdifferenz zwischen der festen und der flüssigen Phase ab und wird an der Oberfläche durch eine Änderung der Gegenionenverteilung begleitet. Dadurch wird die Ladungsneutralität an der Grenzfläche beibehalten, und es entsteht eine elektrische Doppelschicht (*engl. Electrical Double Layer*, EDL).

Die erste Definition der EDL wurde 1853 von Helmholtz beschrieben <sup>[1]</sup>. In diesem Modell wird die EDL mathematisch als ein planer dielektrischer Kondensator beschrieben. Dabei nimmt man an, dass die Gegenladung der Ionen die Platte eines Kondensators bildet. Ihre Ladung ist entgegengesetzt der Ladung der Elektrode. Es entspricht einer einzelnen Schicht von Ionen, die durch das elektrische Feld an die Oberfläche getrieben werden und diese vollständig abschirmen. Die EDL ist normalerweise nicht nur eine Schicht dick. Im Helmholtz-Modell fällt das elektrostatische Potential zwischen Elektrode und Elektrolyt linear ab. Die Kapazität einer solchen EDL kann wie die eines makroskopischen Kondensators mit folgender Gleichung beschrieben werden <sup>[1]</sup>:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A/d$$

$d$  ist der Abstand zwischen den Platten,  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante des Vakuums,  $\epsilon_r$  die relative Permittivität des Dielektrikums.

In realen Systemen ist die EDL jedoch nicht vollständig starr. Das Helmholtz-Modell beschreibt eine konstante Differenzialkapazität, unabhängig von der Ladungsdichte und abhängig von der Dielektrizitätskonstanten und der Dicke der Doppelschicht. Andere Faktoren, wie z. B. Diffusion und die Möglichkeit der Adsorption und Wechselwirkung von Ionen auf der Elektrode, werden nicht berücksichtigt. Die Gouy-Chapman-Theorie <sup>[44, 45]</sup> geht von einer thermischen Bewegung der Gegenionen im Elektrolyten aus. Es bildet sich eine über mehrere Ionenlagen ausgedehnte diffuse Schicht an der Grenzfläche, die von der Ionenkonzentration und von der angelegten Spannung abhängig ist. Somit nimmt das elektrische Potential exponentiell von der Oberfläche zur Bulkphase ab.



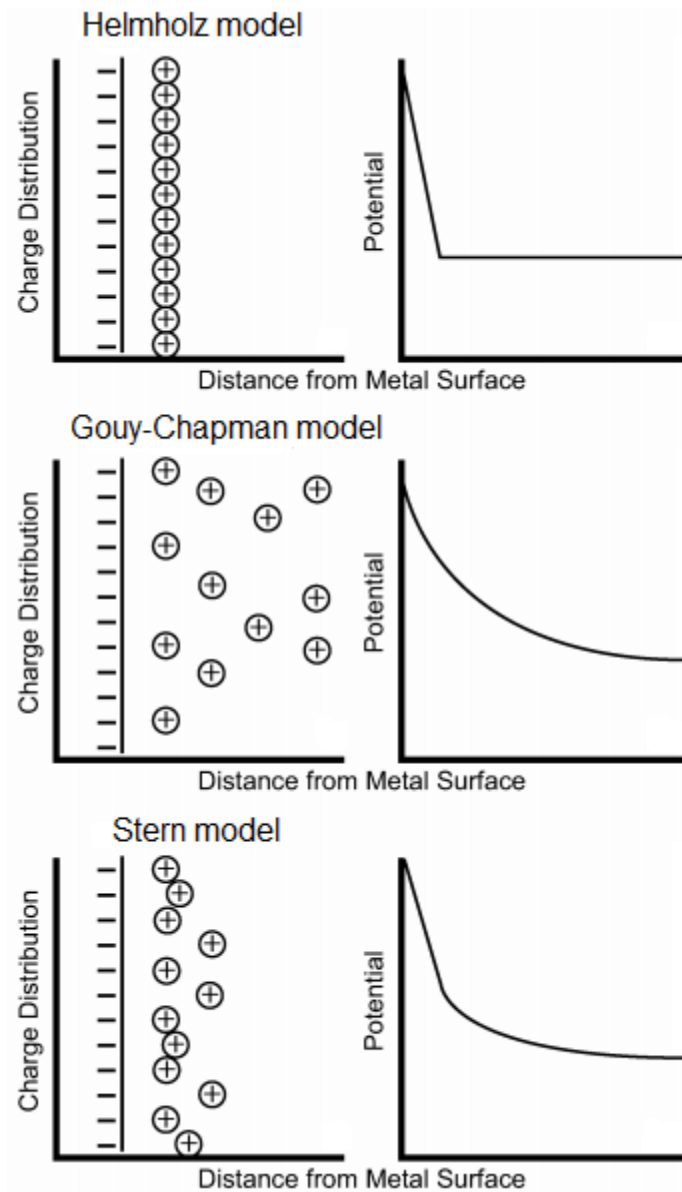


Abb. 1.2 Entwicklung des Doppelschicht-Modells an der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche <sup>[47]</sup>

1924 hat Otto Stern eine Kombination aus „Helmholtz-Modell“ und „Gouy-Chapman-Modell“ vorgestellt. <sup>[46]</sup> Im Gouy-Chapman-Stern-Modell fällt das Potential innerhalb der kompakten Schicht linear ab und danach exponentiell in der diffusen Schicht. Die Entwicklung des Doppelschicht-Modells an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, die auch als elektrische Doppelschicht (EDL) benannt wird, kann elektrochemische Reaktionen stark beeinflussen, da die Ladungsübertragung von/zu den Elektroden durch die EDL erfolgen muss. Bei nanostrukturierten Elektroden wird

## 1. Einleitung

---

die aktive Oberfläche vergrößert, wie z. B. in Superkondensatoren, farbstoffsensibilisierten Solarzellen, Batterien und Brennstoffzellen, sodass recht hohe Kapazitäten erreicht werden.

### 1.2.2 Grenzfläche Elektrode/ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten zeigen in ihrer EDL-Struktur zu herkömmlichen wässrigen Elektrolyten Unterschiede, wobei es viele wichtige Entwicklungen zum Verständnis der Elektrode/ionische Flüssigkeiten-Grenzflächen gibt. Die folgenden Publikationen vermitteln einen Einblick in den aktuellen Stand der Forschung zur Grenzflächenchemie ionische Flüssigkeiten, <sup>[48, 49]</sup> die viel komplizierter ist als in wässrigen Lösungsmitteln. Das Hauptproblem ist, dass die Modelle für wässrige EDLs nicht für IL's angewendet werden können. Da Ionen von ionischen Flüssigkeiten typischerweise groß sind bei gleichzeitiger signifikanter Ladungsdelokalisierung, können sie nicht als Punktladungen betrachtet werden.

Neuere Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Eigenschaften der Volumenphase in ILs eine wichtige Rolle für den elektrochemischen Ladungstransport spielt. Im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten wird der Ladungstransport in ILs nicht nur von der Leitfähigkeit sondern auch von der EDL-Struktur bestimmt. <sup>[50-53]</sup>

Ein elektrochemisches Standard-Modell für wässrige Elektrolyte betrachtet Ionen als Punktladungen. Die innerste Elektrolytschicht, die an die Elektrodenoberfläche angrenzt, enthält Lösungsmittelmoleküle und Ionen, die an der Elektrodenoberfläche (Helmholtz-Schicht) adsorbiert sind. Die Ionen können sich der Elektrodenoberfläche nur bis zur äußeren Helmholtz-Ebene nähern, und ihre Wechselwirkung mit der geladenen Elektrodenoberfläche erfolgt nur über elektrostatische Kräfte. Andere Studien von RTILs zeigten, dass EDLs unterschiedliche Verhaltensweisen, wie Ladungsschichtung die durch Oberflächenladung induziert wird, zeigen können. <sup>[54]</sup> Ladungsschichtung wurde auch auf ungeladenen Oberflächen aufgrund spezifischer Wechselwirkungen von Ionen eines jeden Typs mit der Oberfläche gefunden, was effektiv Oberflächenladungen induzierte. <sup>[55, 56]</sup>

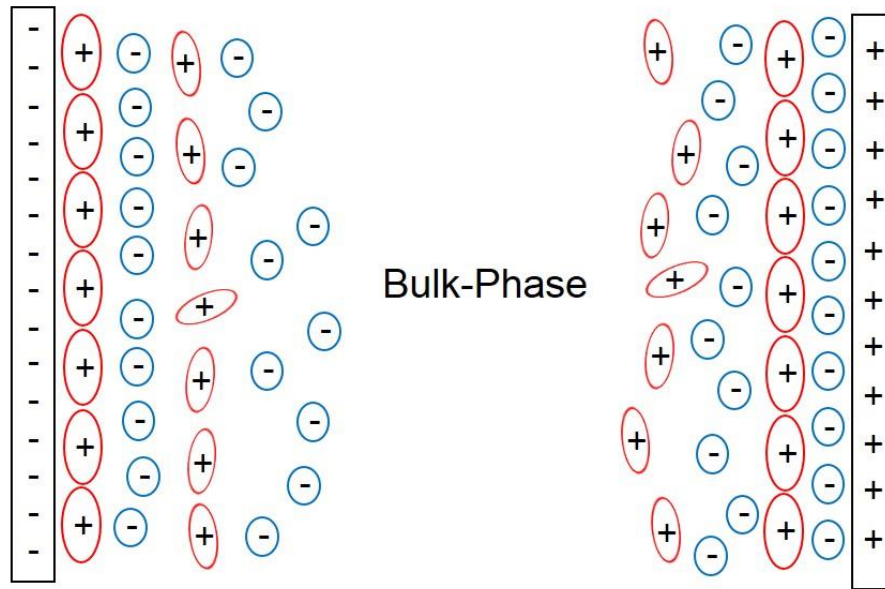


Abb. 1.3 Ionenschichten in der Nähe einer Elektrodenoberfläche

Die Ladungsschichtung in der Nähe der Elektrode/IL-Grenzfläche kann als eine oszillierende EDL angesehen werden. Es zeigt sich eine alternierende Trennung von Kationen und Anionen, ohne Ordnung in der Volumenphase (Abb. 1.3). Die Schichtstrukturen hängen von den Anionen- und Kationendimensionen ab. Die Ausdehnung dieser Struktur von der Elektrode bis zum IL-Bulk hängt von der Ladung bzw. dem Potential an der Elektrodenoberfläche und von der Struktur der Ionen ab. <sup>[52]</sup>

Die Bildung einer IL-Schichtstruktur in der Nähe von geladenen Oberflächen hat signifikante Bedeutung für elektrochemische Anwendungen. Der Transport von Spezies (z. B. Metall-Ionen) zur Elektrode wird durch die EDL beeinflusst. Eine starke Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung könnte die Adsorption der Reduktionspezies verhindern. <sup>[52]</sup> Beispielsweise konnten große Unterschiede in den Metallabscheidungen aus verschiedenen RTILs beobachtet werden, die auf die unterschiedliche Ausbildung von Solvatschichten auf der Oberfläche der Elektrode zurückzuführen sind. Dadurch werden die Nukleation und das Wachstum des abgeschiedenen Films beeinflusst. <sup>[2]</sup> Es wird erwartet, dass die EDL-Struktur die elektrochemische Übertragung von Grenzflächenladungen signifikant beeinflusst. Wenn die IL-Eigenschaften geändert werden, ändern sich auch die Eigenschaften der EDL. <sup>[57-62]</sup>

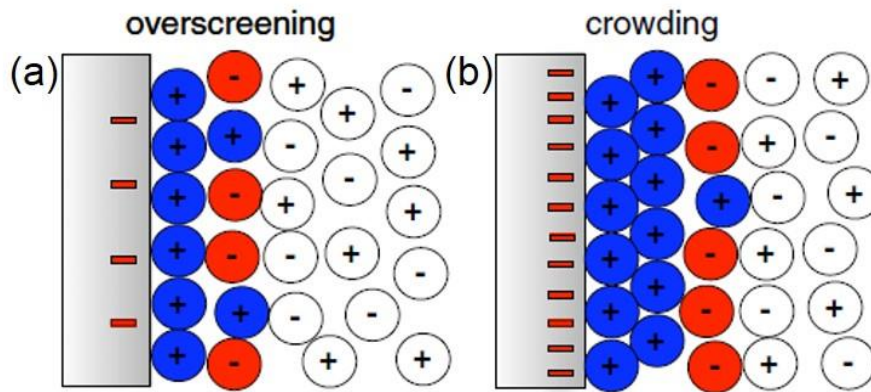


Abb. 1.4 Ionische Flüssigkeit-Doppelschichtenstruktur: „Overscreening“ und „Crowding“ <sup>[63]</sup>

In einer phänomenologischen Theorie von Kornyshev werden zwei weitere Faktoren für die Ionenanordnung an der Grenzfläche von ionischen Flüssigkeiten berücksichtigt: „Overscreening“ und „Crowding“. <sup>[63]</sup> Im Vergleich zu anderen Modellen kann diese Theorie dynamische Probleme erklären. Bei nicht zu hohen Elektrodenpotentialen kann ein „Overscreening“ der Elektrodenladung in der innersten Schicht auftreten. In der innersten Schicht befinden sich mehr Gegenladungen, um die Elektrodenladung zu kompensieren, als nötig wären, was durch die zweite Ionenschicht teilweise ausgeglichen wird. In der dritten Schicht tritt wiederum ein Überschuss an Gegenladung (relativ zur Elektrode) auf (Abb. 1.4a). Bei hohen Elektrodenpotentialen ist „Crowding“ zu beobachten. Die Ionen sind keine Punktladungen, daher können sie bei hoher Elektrodenladung an der Oberfläche nicht dicht genug adsorbiert werden, um die gesamte Ladung der Elektrode auszugleichen. Dadurch wird mehr als eine Schicht der entgegengesetzten Ladung auf der geladenen Oberfläche adsorbiert (Abb. 1.4b).

### 1.3 Einflussfaktoren für Grenzflächen IL/Elektrode

#### 1.3.1 ILs mit unterschiedlichen Anionen

Die Grenzfläche von ionischen Flüssigkeiten spielt bspw. eine wichtige Rolle für die Leistungsfähigkeit von Batterien und Superkondensatoren. Ionische Flüssigkeiten bestehen aus Kationen und Anionen. Die IL-Strukturen an der Grenzfläche Elektrode/IL hängen stark von beiden Ionen ab, dem Elektroden-Material und den intrinsischen Bulk-Eigenschaften der jeweiligen ionischen Flüssigkeiten. Aus diesem Grund hat jede ionische Flüssigkeit eine unterschiedliche Grenzflächenstruktur. Hayes *et al.* <sup>[52]</sup> haben gefunden, dass bei gleichem Anion [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und [EMIm]TFSA unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Au(111) Oberfläche haben. [Py<sub>1,4</sub>]<sup>+</sup> wird etwa viermal stärker als [EMIm]<sup>+</sup> an Au(111) adsorbiert. Im Gegensatz zum Kation spielt das Anion auch eine wichtige Rolle für elektrochemische Experimente, z. B. bestimmt die Wechselwirkung zwischen Metallionen und Anionen von ILs die Komplexbildung und beeinflusst auch die Löslichkeit.

#### 1.3.2 Wasser in ILs

Über elektrochemische Reaktionen unter Zugabe von gelösten Stoffen (wie z. B. Wasser) zur IL ist sehr wenig bekannt. Kürzlich wurden IL-Wasser-Mischungen bei der Proteintrennung, für Biopolymere und als mögliche Elektrolyte für die Elektroabscheidung und für Metall-Luft-Batterien untersucht <sup>[64-66]</sup>. Wasser in reinen ILs wurde theoretisch und spektroskopisch untersucht. Zum Beispiel zeigten Moleküldynamiksimulationen, dass eine hohe Konzentration von Wasser zur Zerstörung polarer Netzwerke führt, die Viskosität reduziert und die Selbstdiffusion von Ionen erhöht <sup>[67-70]</sup>. Darüber hinaus wurde mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie gezeigt, dass hauptsächlich das Anion der IL durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst wird <sup>[71-74]</sup>.

Im Vergleich zur Wechselwirkung von ILs mit Wasser in der Volumenphase ist für die Grenzfläche IL-Wasser/Festkörper wenig bekannt. Horn *et al.* <sup>[75]</sup> untersuchten den Einfluss von Wasser in Ethylammoniumnitrat (EAN) auf ein Mica-Substrat mittels SFA (*engl. Surface Forces Apparatus*): wenn die Wasserkonzentration auf 50 Vol. % erhöht wurde, nahm die Stärke der Adsorptionskraft ab. Mit der SFVS (*engl. sum-frequency vibrational spectroscopy*) wurde die Grenzfläche von IL mit Wasser auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat untersucht <sup>[76]</sup>. "Ice-like" als auch "water-like" Eigenschaften wurden auf dem SiO<sub>2</sub>-Substrat gefunden. Smith *et al.* <sup>[77]</sup> zeigten mittels AFM, dass bei Zugabe von Wasser die Anzahl der Solvatationsschichten in EAN abnimmt.

### 1.3.3 Zinksalze (mit bzw. ohne Additive) in ILs

Zink ist ein weit verbreitetes Anodenmaterial für wiederaufladbare Batterien, es zeichnet sich durch gute spezifische Kapazität, geringe Kosten, geringe Toxizität und leichte Handhabung aus <sup>[78, 79]</sup>. Eine Herausforderung ist das dendritische Wachstum von Zink während der Abscheidung, insbesondere in KOH Lösungen. Ein starkes Wachstum von Dendriten muss vermieden werden, da Dendriten zu Kapazitätsschwund oder sogar zu Kurzschlüssen in Batterien führen können. Die Strukturen und Eigenschaften der Elektrode/IL-Grenzfläche spielen eine wichtige Rolle bei elektrochemischen Abscheidungsverfahren <sup>[2, 52, 80]</sup>.

Die Abscheidung von Zn aus  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  führt zu einer nanokristallinen Abscheidung, während aus  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  eine mikrokristalline Abscheidung erhalten wird <sup>[81]</sup>. Allerdings ist das dendritische Wachstum von Zn bei erhöhten Temperaturen in ILs zurzeit noch unvermeidbar. Die Zugabe von Additiven zu ILs wurde vor kurzem durchgeführt, um dendritenfreie Metallabscheidung in ILs zu erhalten <sup>[82-86]</sup>. Zum Beispiel können Alkali- und Erdalkalimetallsalze die Bildung von Lithiumdendriten verhindern <sup>[82-85]</sup>. Ein anderes Beispiel ist  $\text{SiCl}_4$ , das in  $\text{SnCl}_4/\text{IL}$  Metallnanodrähte ermöglicht <sup>[86]</sup>. Yang *et al.* <sup>[87]</sup> haben gezeigt, dass Zn-Ni-Legierungsnanodrähte aus ihren Chloridsalzen in  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  abgeschieden werden können. Abbott *et al.* <sup>[88]</sup> berichteten, dass die Additive Ethylendiamin und Ammoniak den Zink-Nukleationsmechanismus und die Morphologie der Abscheidung durch Veränderung der Doppelschichtstruktur beeinflussen.

### 1.3.4 Halbleiterverbindungen in ILs

Silizium ist ein wichtiger Halbleiter, der in der Elektronik weit verbreitet ist. Die Eigenschaften von Silizium können durch Kontrolle seiner Partikelgröße, seines Dotierungsniveaus und seiner Rauheit eingestellt werden. Daher kann Silizium in thermoelektrischen Vorrichtungen, Leuchtdioden und Lasern verwendet werden. <sup>[89-91]</sup> Elektrolumineszenz in Silizium-Nanokristallen wurde durch plasmaunterstützte chemische Abscheidung von Siliziumdioxid auf Siliziumsubstraten zwischen 1100 und 1250 °C erreicht <sup>[90]</sup>. In Lithium-Ionen-Batterien wurden dünne Siliziumschichten und Nanostrukturen aufgrund ihrer hohen Li-Speicherkapazität als Anodenmaterial untersucht <sup>[92, 93]</sup>. Derzeit werden dünne Siliziumschichten und Nanostrukturen hauptsächlich durch chemische Gasphasenabscheidung und physikalische Gasphasenabscheidung synthetisiert <sup>[94-96]</sup>. Die elektrochemische Abscheidung ist eine eher einfache Technik, um solche dünnen Filme und Nanostrukturen bei Raumtemperatur herzustellen und um die Struktur, Filmdicke und Morphologie zu beeinflussen. Die Abscheidung von Silizium aus organischen Lösungen ist

## 1. Einleitung

---

bekannt <sup>[97-99]</sup>. Organische Elektrolyte sind jedoch brennbar und haben einen hohen Dampfdruck. Im Vergleich zu organischen Elektrolyten haben ILs breitere elektrochemische Fenster und vernachlässigbare Dampfdrücke. Außerdem kann Wasser durch Vakuumtrocknung leicht entfernt werden. Ein anderer wichtiger Halbleiter ist Germanium. In früheren Studien hat man gefunden, dass, z. B. im Hinblick auf Li-Ionen-Batterien, die Diffusionsgeschwindigkeit von Lithium in einer Germaniummatrix 400-mal größer als in einer Siliziummatrix ist <sup>[100]</sup>. Daher ist es von Interesse, dass die Grenzflächenprozesse an der Grenzfläche Ge/Elektrode in einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt untersucht werden. Viele Publikationen haben gezeigt, dass dünne Ge-Filme, makroporöse Ge-Strukturen, Ge-Nanodrähte und Ge-Nanoröhren aus ionischen Flüssigkeiten abgeschieden werden können <sup>[101-104]</sup>. Es wurde gezeigt, dass die Grenzfläche IL/Elektrode elektrochemische Reaktionen beeinflussen kann, und daher könnten Einblicke in die Grenzfläche wertvolle Einblicke in die Silizium- und Germaniumabscheidung liefern <sup>[2]</sup>.

Gallium ist auch ein interessantes Element für Verbindungshalbleiter, wie III-V-Halbleitern <sup>[105]</sup>. Die Ga-Abscheidung wurde lange Zeit für die Extraktion und Reinigung von Gallium verwendet <sup>[106]</sup>. 1970 hatten Shafir und Plambeck berichtet, dass in geschmolzenem LiCl-KCl die Reaktion der Ga(III)/Ga(0) an der Elektrode reversibel ist <sup>[107]</sup>. 1999 berichteten Sun *et al.* <sup>[108]</sup>, dass Gallium aus der IL Aluminiumchlorid/1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ( $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ , Verhältnis 60/40 mol. %) auf Glaskohlenstoff und Wolframelektroden abgeschieden werden kann. Smolenskii *et al.* <sup>[109]</sup> berichteten, dass Gallium auf Wolfram aus  $\text{GaCl}_3$  in 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[\text{EMIm}]\text{TFSA}$ ) abgeschieden werden kann. Allerdings wurden keine Informationen über die Grenzfläche Elektrode/ILs geliefert.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 2.1 Die Strukturen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten	Kation	Anion
[EMIm]TFSA		
[EMIm]TfO		
[EMIm]OMs		
[EMIm]OAc		
[Py <sub>1,4</sub> ]TFSA		
[Py <sub>1,4</sub> ]TfO		
[Py <sub>1,4</sub> ]FSA		
[Py <sub>1,4</sub> ]FAP		

Die ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIm]TFSA), 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat ([EMIm]TfO), 1-Ethyl-3-methylimidazolium methansulfonat ([EMIm]OMs), 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat ([EMIm]OAc), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]TFSA), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethylsulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO), 1-Butyl-1-



## 2. Experimenteller Teil

methylypyrrolidinium bis(fluorsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]FSA) und 1-Butyl-1-methylypyrrolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([Py<sub>1,4</sub>]FAP) wurden von IO-LI-TEC (Germany) bzw. Merck gekauft. Die ionischen Flüssigkeiten wurden im Vakuum bei 120 °C auf Wassergehalte von unter 3 ppm getrocknet und in einer mit Argon-gefüllten Handschuhbox (OMNI-LAB) in geschlossenen Flaschen gelagert. Die chemischen Strukturen der ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die Metall- und Halbleiterverbindungen wurden auch in einer mit Argon-gefüllten Handschuhbox gelagert. Die Hersteller und Reinheit der Metallsalze sind in Tabelle 2.2 gezeigt.

Tab. 2.2 Verwendete Metall- und Halbleiterverbindungen

Metallsalze	Hersteller	Reinheit
Zink trifluormethylsulfonat $\text{Zn}(\text{TfO})_2$	IO-LI-TEC Germany	99%
Zink acetat $\text{Zn}(\text{OAc})_2$	Sigma Aldrich Germany	99%
Zink chlorid $\text{ZnCl}_2$	Fluka Germany	98%
Gallium chlorid $\text{GaCl}_3$	Sigma Aldrich Germany	99%
Nickel trifluormethylsulfonat $\text{Ni}(\text{TfO})_2$	IO-LI-TEC Germany	99%
Silizium chlorid $\text{SiCl}_4$	Alfa Aesar Germany	99.9999%
Germanium chlorid $\text{GeCl}_4$	Sigma Aldrich Germany	99.99%
Germanium bromid $\text{GeBr}_4$	Sigma Aldrich Germany	79.9%-83.1%

### 2.2 Kraft-Abstandskurven mittels Rasterkraftmikroskopie

#### 2.2.1 Kurze Einführung in die Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl. atomic force microscopy, AFM*) ist eine hochauflösende Art der Rastersondenmikroskopie (*engl. scanning probe microscopy, SPM*) und dient zur Untersuchung von Ober- und Grenzflächen. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (STM), welches den Tunnelstrom zur Probenoberfläche in einem feedback-Regelkreis nutzt, beruht das AFM auf Kräften zwischen Spitze und Probe. Aus der Verbiegung der Sonde können Interaktionskräfte bestimmt werden, und so hat das AFM zu einem tieferen Verständnis von vielen biologischen und physikalischen Prozessen, bis hin auf Einzelmolekülebene, geführt. Die AFM-Spitze, mit einem Spitzenradius im Bereich von nur 5-50 Nanometer und der damit verbundenen extrem kleinen Interaktion mit der zu testenden Fläche, tastet mit hoher Empfindlichkeit Oberflächen ab. Die als Sonden verwendeter Cantilever bestehen normalerweise aus Silizium- oder Siliziumnitrid, sind 100-200 Mikrometer lang, und sie erlauben, Kräfte im Piconewton-Bereich zu messen <sup>[110]</sup>.

Eine Nanometerauflösung der IL-Doppelschichtstruktur auf Metallen wurde zuerst für Au(111) erhalten <sup>[111, 112]</sup>. So können Einzelionen und Ionenpaare an der Elektrodengrenzfläche detektiert werden <sup>[113]</sup>. Besonders bei höheren Spannungen unter elektrochemischer Kontrolle findet sich eine stärkere Ionen-Ordnung.

#### 2.2.2 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops

Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Ein typisches AFM besteht aus einem Cantilever, einem Laser, einem Photodetektor und einem Piezo. Der 4-Quadrant-Photodetektor detektiert die Bewegung des Lasers. Über den Piezo wird die Oberfläche dreidimensional abgetastet. Dadurch kann das AFM feine Strukturen mit hoher Auflösung messen.

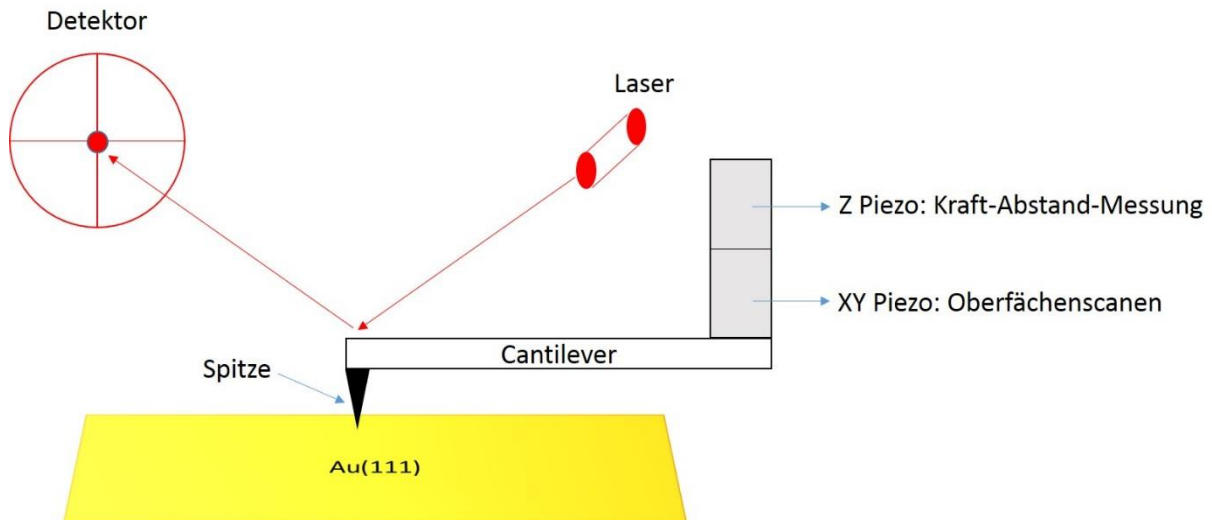


Abb. 2.1 Prinzip eines Rasterkraftmikroskops

Der Spitzenradius und die Krümmung betragen wenige Nanometer. Wird die Spitze in die Nähe einer Probenoberfläche gebracht, führen Kräfte zwischen der Spitze und der Probe zu einer Biegung des Cantilevers, die mit dem Hookeschen Gesetz beschrieben werden kann. In Abhängigkeit von der Situation können Kräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte, Kapillarkräfte, chemische Bindungen, elektrostatische Kräfte, magnetische Kräfte und Solvatationskräfte usw. auftreten und gemessen werden.

### 2.2.3 Messung von Kraft-Abstandskurven

In Abbildung 2.2 werden die Bewegung des Cantilevers und der Spitze während der Annäherung und dem Zurückziehen (*Approach* und *Retract*) gezeigt.

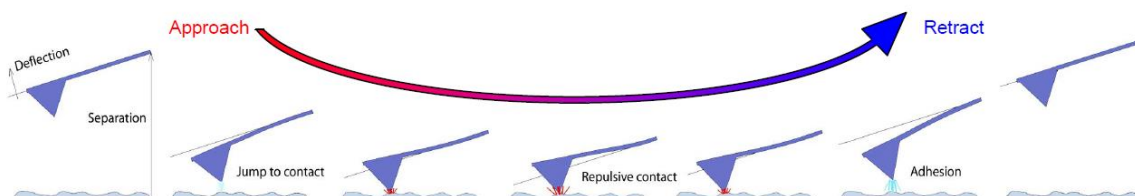


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der vertikalen Kippbewegung beim Annähern und Zurückziehen des Cantilevers an eine unbekannte Oberfläche <sup>[114]</sup>

Im Allgemeinen zeigt eine AFM-Kraft-Abstands-Messung zwei Abschnitte: die Annäherung und das Zurückziehen. Die Wechselwirkungskräfte im Lösungsmittel oder die Adhäsionskraft zwischen der Spitze und der festen Oberfläche werden gemessen. Während des Annäherungsprozesses bewegt sich die Spitze von der Volumenphase zur Oberfläche mit linearer Geschwindigkeit. Sobald die Spitze auf irgendeine Art von Widerstand trifft, wird die

## 2. Experimenteller Teil

---

Annäherung gebremst, der Cantilever biegt sich durch. Nach dem Hookeschen Gesetz kann die Änderung der Kraft  $\Delta F$  durch Multiplikation der Biegungsverschiebung  $x$  der Spitze mit der Federkonstante  $k$  des Cantilevers beschrieben werden:

$$\Delta F = k \cdot \Delta x$$

Die Größe dieser Kraft ist von der Viskosität der Flüssigkeit und der Bewegungsgeschwindigkeit der Spitze abhängig. Im Allgemeinen führen eine geringere Viskosität und eine langsamere Annäherungsgeschwindigkeit zu einer geringeren Kraft. Bei einer Kraftmessung kann der hydrodynamische Widerstand der Flüssigkeit als konstante Hintergrundkraft bei konstanter Annäherungsgeschwindigkeit kalibriert werden, wenn sich die AFM-Spitze in der Volumenphase bewegt. Basierend auf dem konstanten hydrodynamischen Hintergrund werden alle anderen Kräfte, um die EDL-Schichten aufzubrechen, mit der Piezo-Dehnungsposition aufgezeichnet. Daraus kann eine Kraft-Abstandskurve bestimmt werden. Ist die Spitze in der von Van-der-Waals-Kräften dominierten Region angelangt, biegt sich der Cantilever schlagartig zur Oberfläche durch („*Jump to contact*“). Bei weiterer Annäherung überwiegen die repulsiven Kräfte und der Cantilever wird gebogen. Wenn die maximale Kraft erreicht ist, wird der Cantilever von der Oberfläche weggezogen. Darüber hinaus gibt es eine Anziehungswechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche, dadurch wird die Spitze wieder verbogen. Erst wenn die zurück ziehende Kraft größer ist als die Adhäsionskraft, entfernt sich die Spitze wieder vollständig von der Oberfläche.

Die Daten eines Experiments werden oft in einem einfachen xy-Diagramm dargestellt. Die Abstände für das Annähern oder Zurückziehen des Cantilevers werden üblicherweise auf der x-Achse aufgetragen und die Biegungseigenschaften sind auf der y-Achse dargestellt. Das ist in der Regel die Verbiegung des Cantilevers, die direkt proportional zur Interaktionskraft ist. Der direkteste Weg zur Darstellung der Daten zeigt die Bewegung des Piezos während der Kraftkurve (als Abstand) aufgetragen gegen die Deflektion des Cantilevers. Abbildung 2.3 zeigt eine typische Wechselwirkung für die Annäherung eines Cantilever an eine Au(111)-Oberfläche an Luft. Die Kurven für die Annäherung (rot) und Zurückziehen (blau) sind beide in einem Diagramm aufgetragen.

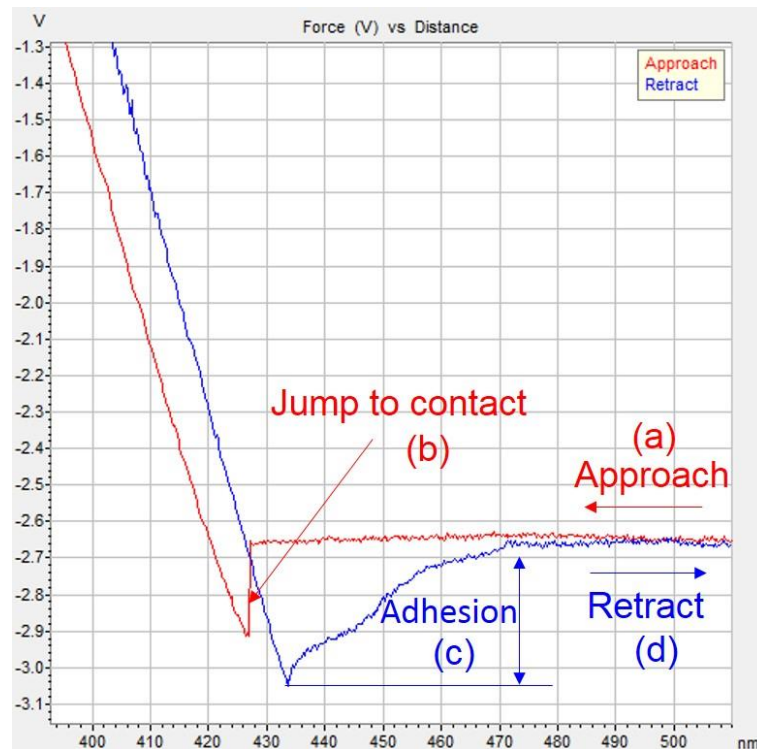


Abb. 2.3 Annäherung (rot) und Zurückziehen (blau) bei einer Au(111) Oberfläche an Luft

Wenn sich der Cantilever der Oberfläche nähert, können am Anfang fast keine Kräfte detektiert werden (Abb. 2.3a). Der Cantilever bleibt in seiner ungestörten Position. Bei einem sehr kleinen Abstand zwischen Spitze und Probe entsteht eine Anziehungskraft, die normalerweise auf Van-der-Waals- und Kapillarkräfte zurückzuführen ist. Sobald die Anziehungskraft größer ist als die Federkonstante des Cantilevers, springt die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche (*Jump to contact*), wie in Abbildung 2.3b gezeigt, und die rote Kurve fällt ab. Sobald die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche ist, verbleibt sie auf der Oberfläche. Bei weiterer Annäherung nimmt der Abstand zwischen Spitze und Probe weiter ab, die Deflektion des Cantilevers steigt langsam an. An Luft gibt es normalerweise Adhäsion durch Kapillarkräfte zwischen der Spitze und Probe. Daher wird auch Adhäsion beim Zurückziehen beobachtet (Abb. 2.3c). Am Ende hat der Cantilever den Kontakt zur Oberfläche vollständig verloren und bleibt in seiner Ruhelage (Abb. 2.3d).

### 2.2.4 Auswertung der AFM-Messungen

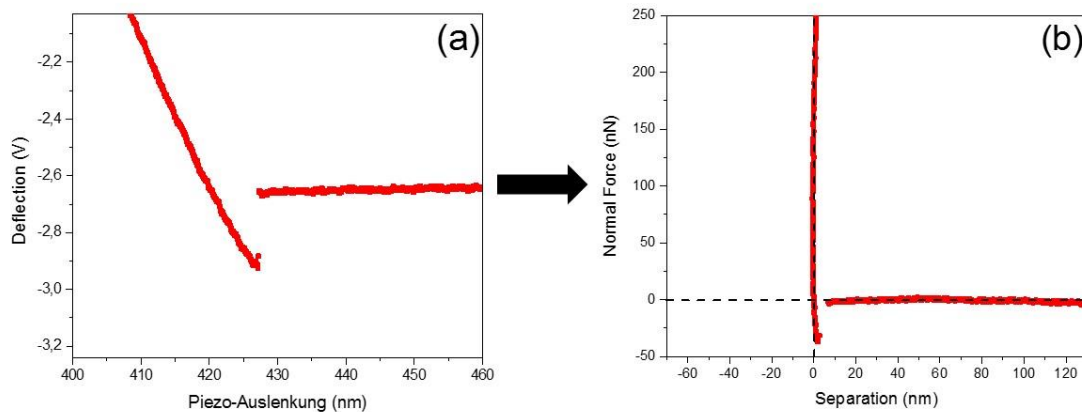


Abb. 2.4 Umrechnung einer Deflektion-Abstandskurve zur Kraft-Abstandskurve

Für die Auswertung wird eine Annäherungskurve ausgewählt. Die Deflektion des Cantilevers und der scheinbare Abstand können durch Umrechnung in die tatsächliche Kraft und den realen Abstand umgewandelt werden.<sup>[115]</sup> Für molekulare Wechselwirkungen werden Kräfte in der Regel im Bereich von Piconewton ( $1 \text{ pN} = 10^{-12} \text{ N}$ ) bis Nanonewton ( $1 \text{ nN} = 10^{-9} \text{ N}$ ) beobachtet. Die Umrechnung führt dazu, dass aus der Steigung des steil ansteigenden Teils der Kurve eine Vertikale resultiert, es resultieren typische Kraft-Abstandskurven. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Wenn die Spitze in direktem Kontakt mit der Oberfläche ist, bleibt der Spitze-Probe-Abstand null und gleichzeitig erhöht sich die Kraft zwischen Oberfläche und Cantilever. Hier zeigt die x-Achse also den tatsächlichen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche anstatt der Piezo-Bewegung, und die Verbiegung wird jetzt als Kraft mit der Einheit von Nanonewton angezeigt. Diese Daten (Abb. 2.4b) können für die Analyse verwendet werden. Wie diese Kurven im Falle ionischer Flüssigkeiten aussehen, wird im Ergebnisteil gezeigt.

### 2.2.5 AFM-Zelle

Kraft-Abstandskurven-Messungen wurden mit einem „*Molecular Imaging PicoPlus AFM*“ im Kontaktmodus bei  $22^\circ\text{C}$  durchgeführt. Abbildung 2.5 zeigt den Aufbau der elektrochemischen Zelle. Für alle Experimente wurde ein Silizium-Cantilever (Federkonstante:  $6 \text{ N/m}$ ) von Nano-World eingesetzt. Alle Kraft-Abstandskurven-Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durchgeführt. Die Zelle besteht aus drei Elektroden, der Arbeitselektrode, der Gegenelektrode und der Referenzelektrode. Die Arbeitselektrode, an der die zu untersuchenden elektrochemischen Reaktionen stattfinden, ist

## 2. Experimenteller Teil

Au(111) auf Glimmer (Keysight, USA). Als Referenzelektrode und Gegenelektrode werden Platinelektroden (Alfa, 99.99%, Germany) eingesetzt. Vor jedem Experiment wurden die elektrochemische Zelle und die Pt-Drähte mit Isopropanol in einem Ultraschallbad für 5 Minuten gereinigt und die Pt-Drähte in einer Wasserstoffflamme für 30 s gegläht, um mögliche Verunreinigungen bestmöglich zu entfernen. In diese Zelle können 0,2 bis 0,4 mL Flüssigkeit eingefüllt werden.

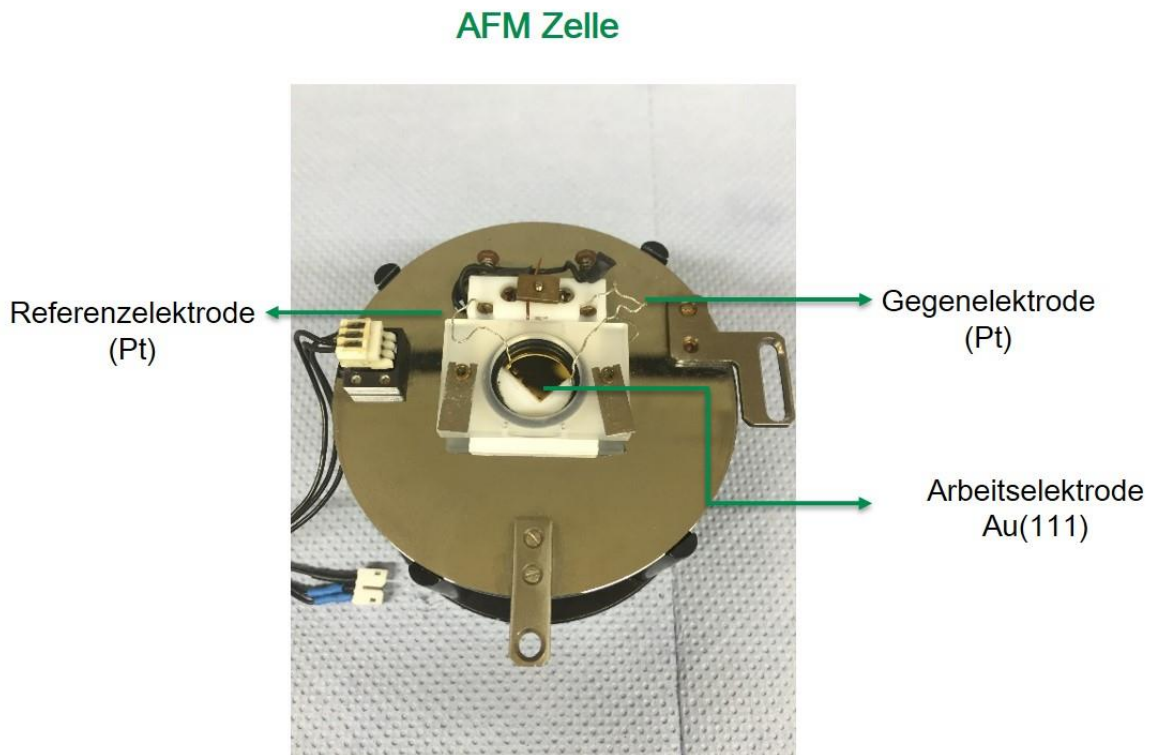


Abb. 2.5 Elektrochemische Zelle für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

### 2.3 Elektrochemische Messungen

Die Zyklovoltammetrie (CV) ist eine Standard-Methode in der Elektrochemie. Mit ihr kann man elektrochemische Prozesse vergleichsweise schnell untersuchen. In der Zyklovoltammetrie wird eine Dreiecksspannung an die Arbeitslektrode angelegt. Das heißt, die Spannung wird zwischen einem bestimmten Potentialbereich hin und her verändert. Die Messzelle besteht aus einer Arbeitslektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Der Strom fließt über die Arbeitslektrode und Gegenelektrode. Der schematische Aufbau eines Potentiostaten sieht wie folgt aus:

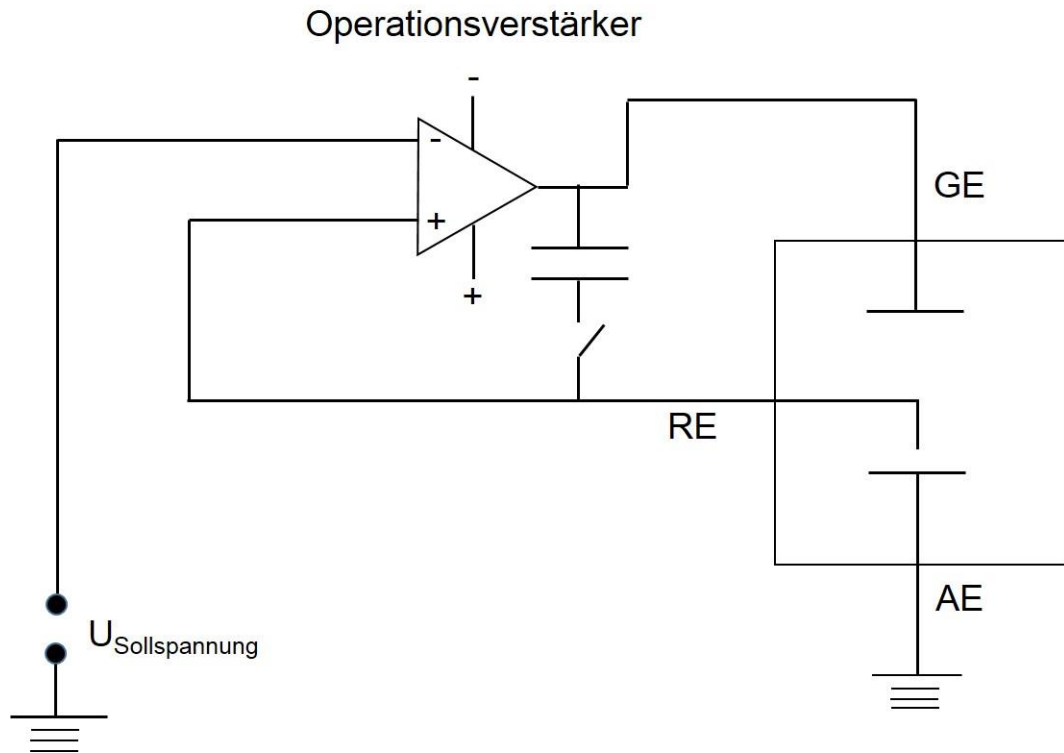


Abb. 2.6 Schaltung eines Potentiostaten (vereinfacht)

Ein vereinfachter Aufbau eines Potentiostaten mit einem Operationsverstärker ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Aufgabe des Operationsverstärkers besteht darin, die Potentialdifferenz zwischen dem positiven Eingang und dem negativen Eingang zu verstärken. Der Operationsverstärker ist dafür verantwortlich, die Spannung zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode so nahe wie möglich an der Spannung der Eingangsquelle zu halten. Er passt die Ausgangsspannung an, um den Zellenstrom automatisch zu steuern, und um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Dies kann mathematisch durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\Delta U = U_{GE} - U_{AE} = k \cdot (U_{RE} - U_{Sollspannung}), k \approx 10^6 - 10^7$$

$$\rightarrow U_{GE}/k = U_{RE} - U_{Sollspannung} \approx 0$$

$$\rightarrow U_{RE} = U_{Sollspannung}$$



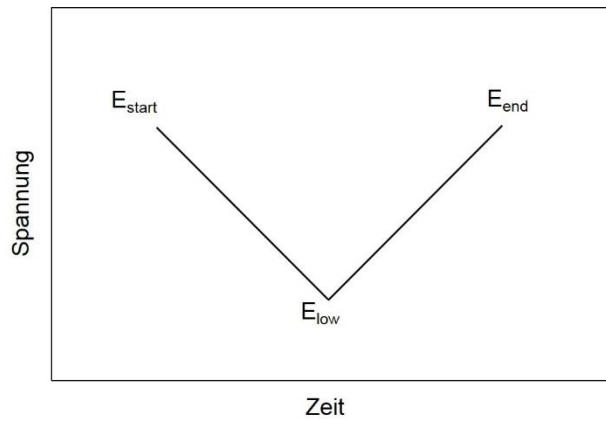


Abb. 2.7 Dreiecksspannung und daraus entstehender Strom (gegen Zeit)

Bei der Zyklovoltammetrie verändert sich das Elektropotential zyklisch zwischen einem oberen und einem unteren Wert (Abb. 2.7). Das Potential der Arbeitselektrode wird ausgehend von einem Startpotential  $E_{\text{start}}$  kontinuierlich bis zum Umkehrpotential  $E_{\text{low}}$  verändert und nach Erreichen dieses Potentials wieder zum Startpotential zurückgeführt. Eine dreieckförmige Spannungsänderung wird aus diesem Verlauf dargestellt.

$$E = E_{\text{start}} - v \cdot t \text{ bzw. } E = E_{\text{low}} + v \cdot t$$

$E_{\text{start}}$  [V] ist das Startpotential.  $E_{\text{low}}$  [V] ist das untere Potential,  $v$  [V/s] ist die Potentialvorschubgeschwindigkeit und  $t$  [s] ist die Zeit.

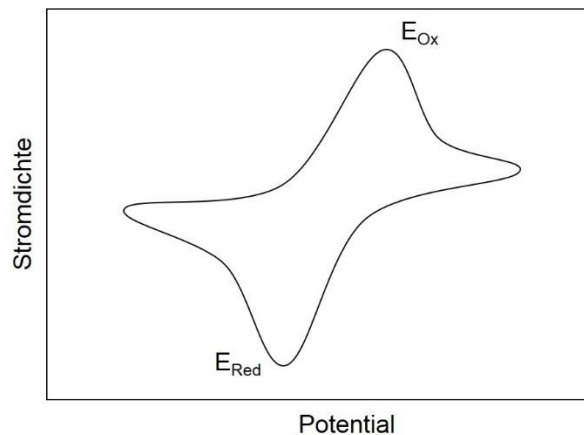


Abb. 2.8 Zyklovoltammogramm eines reversiblen Elektrodenprozess

Wenn die Reaktion reversibel ist, zeigt sich im Diagramm im Hin- und Rücklauf jeweils ein Peak (Abb. 2.8). Beim positiveren Potential findet die Oxidation statt, während beim negativeren Potential die Reduktion stattfindet. Das Redoxpotential  $E_{\text{Redox}}$  kann anhand der

## 2. Experimenteller Teil

---

Strommaxima berechnet werden, wenn es sich um eine einfache diffusionskontrollierte Reaktion handelt.

$$E_{\text{Redox}} = (E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}})/2$$

Für die elektrochemischen Messungen wurde der Potentiostat PARSTAT 2263 verwendet, mit der *Power Step-Software* wurden Zyklovoltammetrie (CV) und elektrochemische Abscheidungen durchgeführt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit der Zyklovoltammetrie betrug stets 10 mV/s. Die elektrochemische Zelle besteht aus Polytetrafluorethylen (Teflon) und einem Teflon-beschichteten „*Viton O-Ring*“. Die aktive Elektrodenoberfläche der Arbeitselektrode beträgt  $\sim 0,3 \text{ cm}^2$ . Sie wird mit Elektrolyt gefüllt, in den Gegen- bzw. Referenzelektrode eintauchen. Goldsubstrate (Gold auf Glass, *Arrandee Inc., Germany*) wurden als Arbeitselektroden verwendet.

### 2.4 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

#### 2.4.1 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine physikalische Analysemethode, die sich vom langwelligen Ende des sichtbaren Bereichs bis hin zu den Mikrowellen erstreckt. Der Infrarotbereich wird in drei Bereiche eingeteilt: nahes Infrarot (NIR, Wellenlängenbereich 0,75-2,5  $\mu\text{m}$ ), mittleres Infrarot (MIR, Wellenlängenbereich 2,5-25  $\mu\text{m}$ ) und fernes Infrarot (FIR, Wellenlängenbereich 25-500  $\mu\text{m}$ ). Die Absorptionsbanden der meisten organischen und anorganischen Substanzen erscheinen im mittleren Infrarotbereich. Die Moleküle können Infrarotstrahlen mit einer bestimmten Frequenz absorbieren. Die Änderung des Dipolmoments während einer Molekülschwingung führt zur Absorption von infrarotem Licht. Molekülschwingungsarten werden nach zwei Arten unterschieden: Streckschwingung (symmetrische/asymmetrische Streckschwingung) und Deformationsschwingung (Biegeschwingung, Schaukelschwingung, Drehschwingung und Kippschwingung) (Abb. 2.9). Die Molekülbindungen absorbieren bei unterschiedlichen Frequenzen, daher können chemische Verbindungen identifiziert und die Molekülstruktur charakterisiert werden. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem VERTEX 70 (Bruker Optics GmbH) durchgeführt.

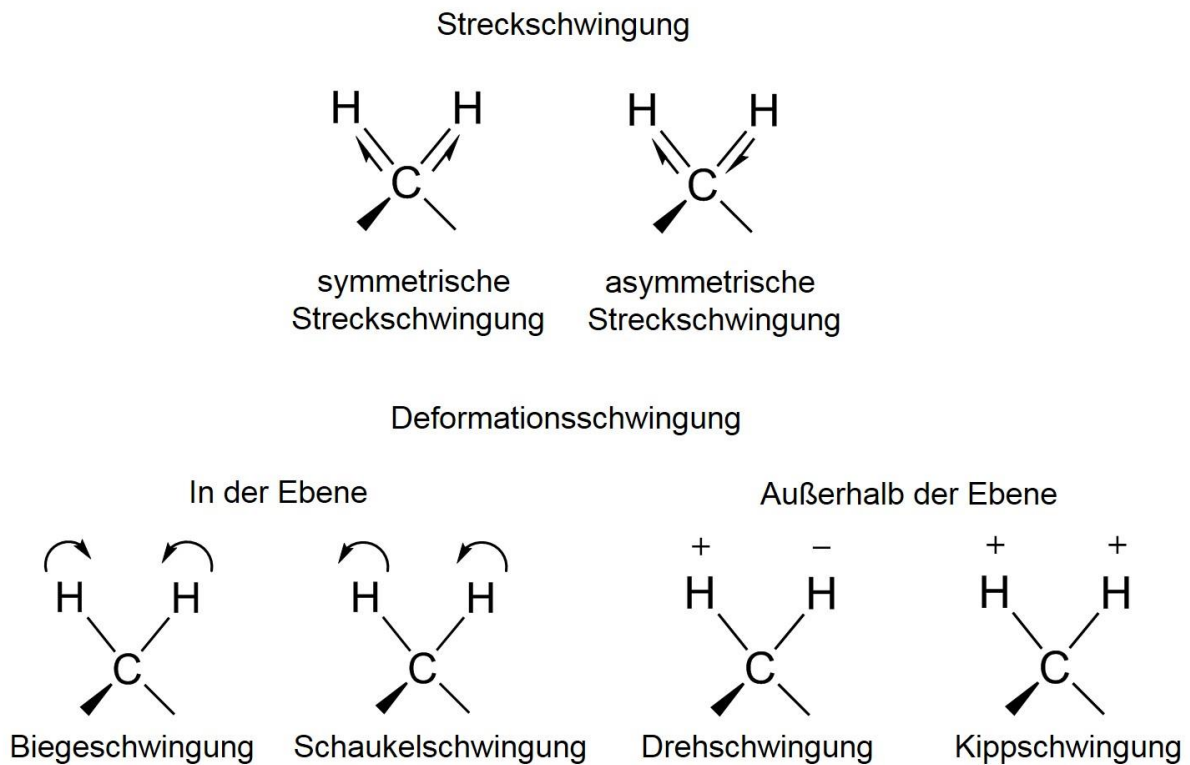


Abb. 2.9 Unterschiedliche Schwingungsarten

### 2.4.2 Raman-Spektroskopie

Unter Raman-Spektroskopie versteht man ein Verfahren zur Bestimmung der Struktur der untersuchten Substanzen mit monochromatischem Licht, normalerweise aus einem Laser. Sie beruht auf der Raman-Streuung. Das mit definierter Wellenlänge monochromatische Licht wird in die Probe eingestrahlt. Es führt zu elastischen Stößen und unelastischen Stößen im Molekülbereich. Wenn Atomen oder Moleküle mit Laser bestrahlt werden, können die meisten Photonen elastisch gestreut werden (Rayleigh-Streuung). Das Energieniveau der Photonen nach einem elastischen Stoß entspricht dem Energiegehalt des Lichtes vor dem Stoß. Aufgrund der Energiewechselwirkung zwischen Licht und den Molekülen ändern sich die Frequenzen einiger Photonen nach der Streuung. Das ist Raman-Streuung, bzw. Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Bei der Stokes-Streuung wird die Energie von Photonen auf streuende Moleküle übertragen. Nach dem Streuvorgang befinden sie sich auf einem höheren Energieniveau als zuvor. Im Vergleich zu den anregenden Photonen sind die Energie und Frequenz der emittierten Photonen relativ geringer. Auf der anderen Seite ist die Energieübertragung bei Anti-Stokes-Streuung von streuenden Moleküle auf Photonen. Dies

## 2. Experimenteller Teil

führt zu einer höheren Energie der emittierten Photonen, verglichen mit den anregenden Photonen.

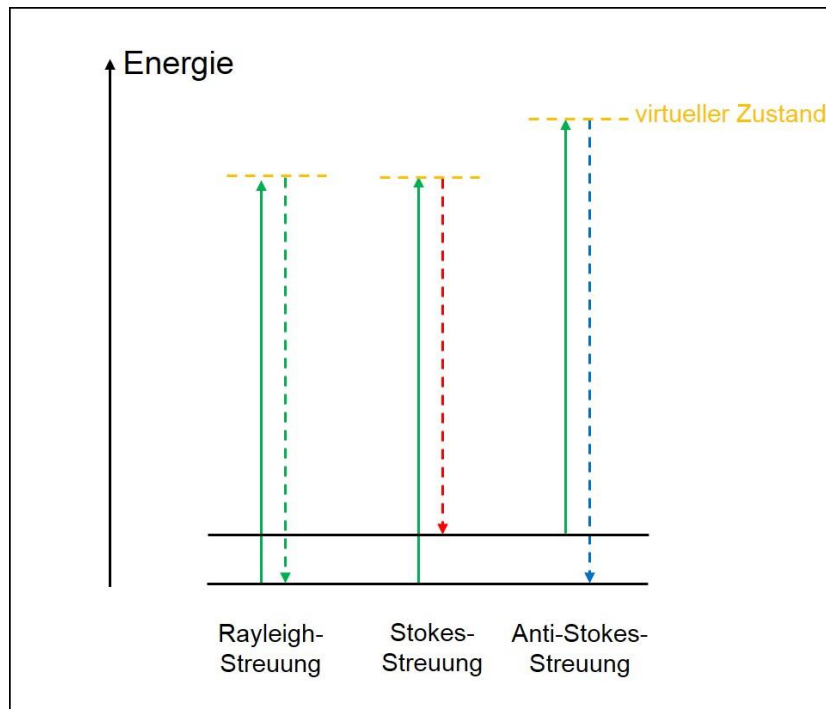


Abb. 2.10 Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuungen

Die Raman-Spektren wurden mit einem VERTEX 70, RAM 2 (Bruker Optics GmbH) mit einem Ge-Detektor (Nd: YAG laser, 1064 nm) gemessen.

### 2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Durch die Rasterelektronenmikroskopie (*engl. scanning electron microscope, SEM*) werden Oberflächenstrukturen untersucht (HR-SEM, Carl Zeiss DSM 982 Gemini). Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau eines REM. Das Rasterelektronenmikroskop besteht aus einer Glühkathode oder einer Feldemissionselektrode, einer Anode, der Elektronenoptik, einer elektromagnetischen Ablenkung, dem Detektor und dem Rastergenerator. Der Elektronenstrahl wird durch die Kathode erzeugt und zur Anode beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird mit den elektromagnetischen Linsen fokussiert. Danach laufen die Elektronen durch eine Ablenkspule und treffen auf die Probe. Primärelektronen treffen sich auf die Oberfläche der Probe und verursachen eine Reihe von elastischen und unelastischen Wechselwirkungen mit den Atomen. Die elastischen Wechselwirkungen mit dem Kern der Atome erzeugen die zurückgestreuten Elektronen, während die unelastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen den Ausstoß der Sekundärelektronen induzieren. Die

## 2. Experimenteller Teil

emittierten Rückstreuелеktronen und Sekundärelektronen werden über geeignete Detektoren erfasst, und ihr Signal wird durch einen Signalverstärker verstärkt. Durch die Sammlung von Sekundärelektronen und Rückstreuелеktronen kann die mikroskopische Morphologie der Oberfläche erhalten werden. Außerdem können inelastische Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Probenelektronen zu Röntgenstrahlung führen bzw. Auger-Elektronen-Emission induzieren. Durch die Röntgenstrahlen und Auger-Elektronen können Informationen über die chemische Zusammensetzung der Substanz erhalten werden. Darüber hinaus spielt der Neigungswinkel der Probenoberfläche zum Elektronenstrahl eine wichtige Rolle für die Intensität des Signals. Um Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Gasteilchen zu vermeiden, befinden sich das Strahlerzeugungssystem, die Linsen, die Ablenkung, der Probentisch und der Detektor im Hochvakuum.

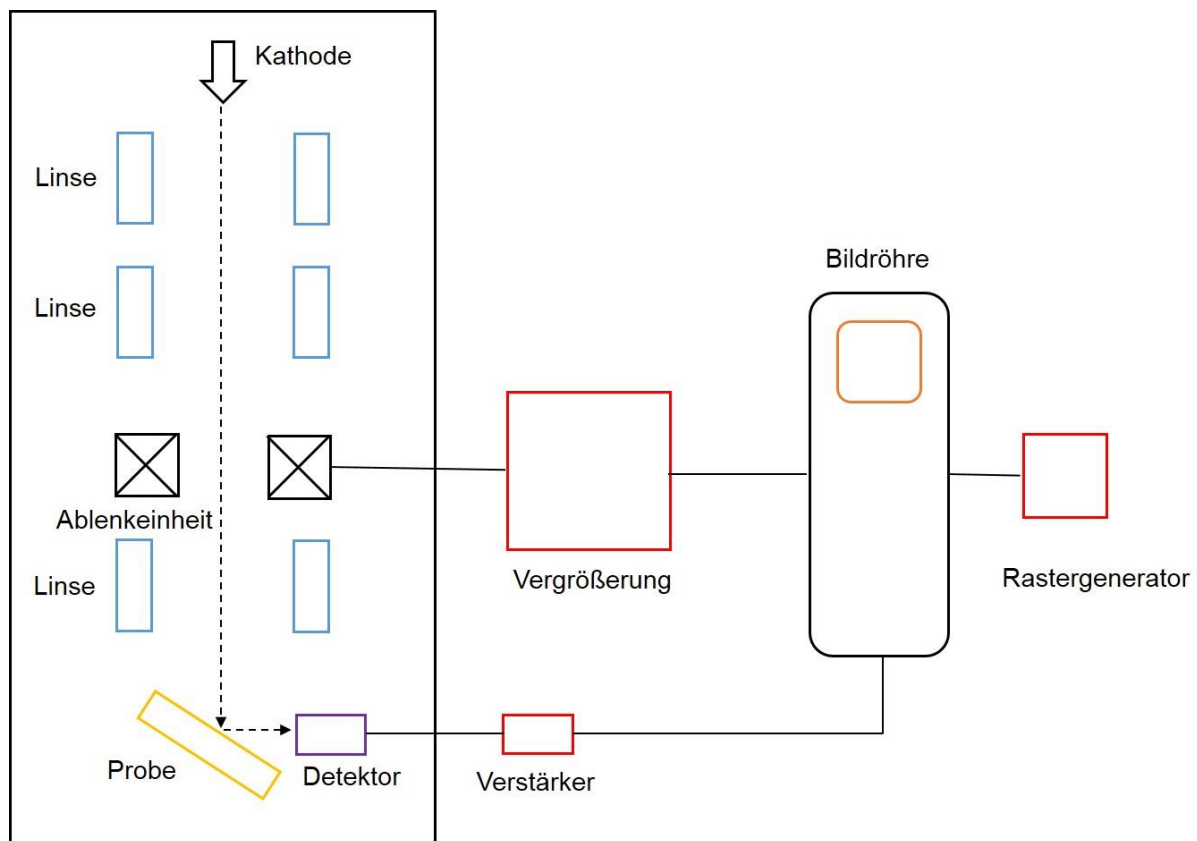


Abb. 2.11 Aufbau und Wirkungsweise eines REM

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Grenzflächenuntersuchung von ILs mit unterschiedlichen Anionen

#### 3.1.1 Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken in ionischen Flüssigkeiten

Die Struktur und die Eigenschaften von ILs werden weitgehend durch die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen bestimmt. Die Schwingungsspektroskopie ist ein nützliches Werkzeug zur Untersuchung der Struktur und der Wasserstoffbrückenbindungen in ionischen Flüssigkeiten. <sup>[116, 117]</sup> FIR (Abkürzung von *Far infrared spectroscopy*) von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIm]TFSI), 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonat ([EMIm]TfO), 1-Ethyl-3-methylimidazolium methylsulfonat ([EMIm]OMs) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat ([EMIm]OAc) im Bereich zwischen 30 und 300  $\text{cm}^{-1}$  sind in Abb. 3.1 gezeigt.

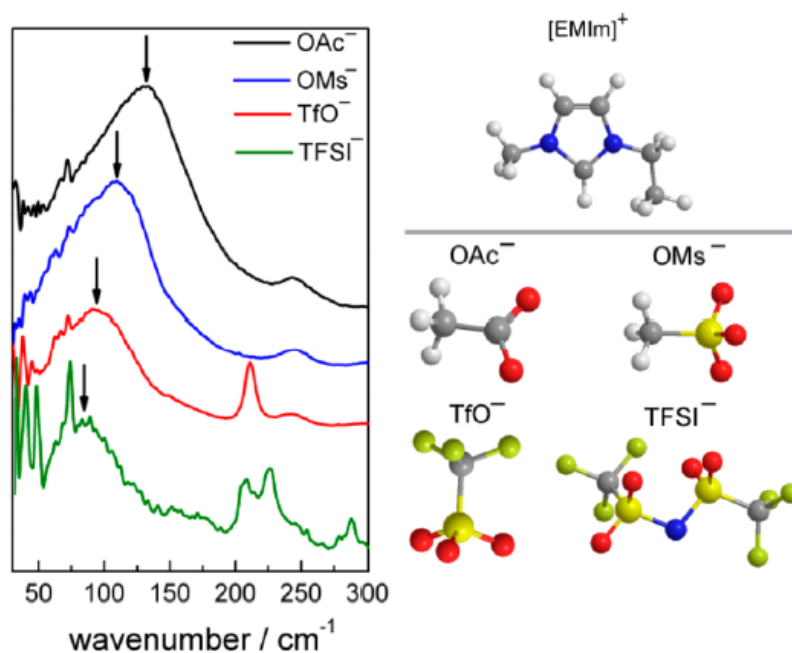


Abb. 3.1 FIR-Spektren von [EMIm]TFSI, [EMIm]TfO, [EMIm]OMs und [EMIm]OAc <sup>[118]</sup>

Die niederfrequenten Schwingungsbänder unter 200  $\text{cm}^{-1}$  werden den Biegungs- und Dehnungsschwingen aufgrund der Kation-Anion-Wechselwirkung zugeordnet <sup>[119]</sup>. Die mit Pfeilen angegebenen Peaks in Abb. 3.1 verschieben sich zu höheren Wellenzahlen durch Variation der Anionen und entsprechend der Stärke der Wechselwirkung zwischen Kation und Anion, die in der Reihenfolge TFSI<sup>-</sup> < TfO<sup>-</sup> < OMs<sup>-</sup> < OAc<sup>-</sup> zunimmt. Das OAc<sup>-</sup> Anion zeigt die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen mit dem [EMIm]<sup>+</sup>-Kation.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Aus diesem Grund müssen die Strukturen des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations leicht unterschiedlich sein. In diesen ionischen Flüssigkeiten werden die Wasserstoffbrückenbindungen von den verschiedenen Anionen unterschiedlich stark beeinflusst. Dies führt zu verschiedenen Bindungslängen. Es wurde berichtet, dass die strukturellen Unterschiede von ionischen Flüssigkeiten mittels FTIR-Spektroskopie (*engl. Fourier-transform infrared spectroscopy*) detektiert werden können <sup>[116, 117]</sup>. Abb. 3.2 zeigt die FTIR-Spektren der C-H Schwingungen dieser ionischen Flüssigkeiten zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Die Peaks zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  werden den C-H Schwingungen der Methyl- und Ethylgruppen des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations zugeordnet <sup>[120, 121]</sup>.

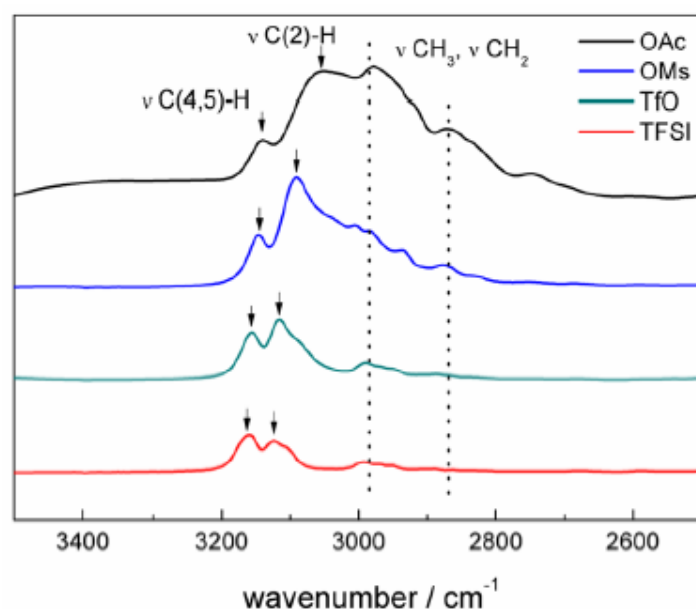


Abb. 3.2 FTIR-Spektren von  $[\text{EMIm}]\text{TFSI}$ ,  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$ ,  $[\text{EMIm}]\text{OMs}$  und  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[118]</sup>

Die Peaks zwischen 3050 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  sind Dehnungsschwingungen von C(2)H, C(4)H und C(5)H des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations zugeordnet. Diese Peaks verschieben sich zu niedrigeren Wellenzahlen durch Variation der Anionen von TFSI<sup>-</sup> zu OAc<sup>-</sup>, wie in Abb. 3.2 gezeigt, was auf eine Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen C(2) und C(4/5)-H und den Anionen zurückzuführen ist. Die C(2)-H und C(4/5)-H-Bindungen werden auch verlängert. Die FTIR-Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Strukturen der ionischen Flüssigkeiten in der Volumenphase durch Variation des Anions verändert wurden.

#### 3.1.2 Kraft-Abstandskurven von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten

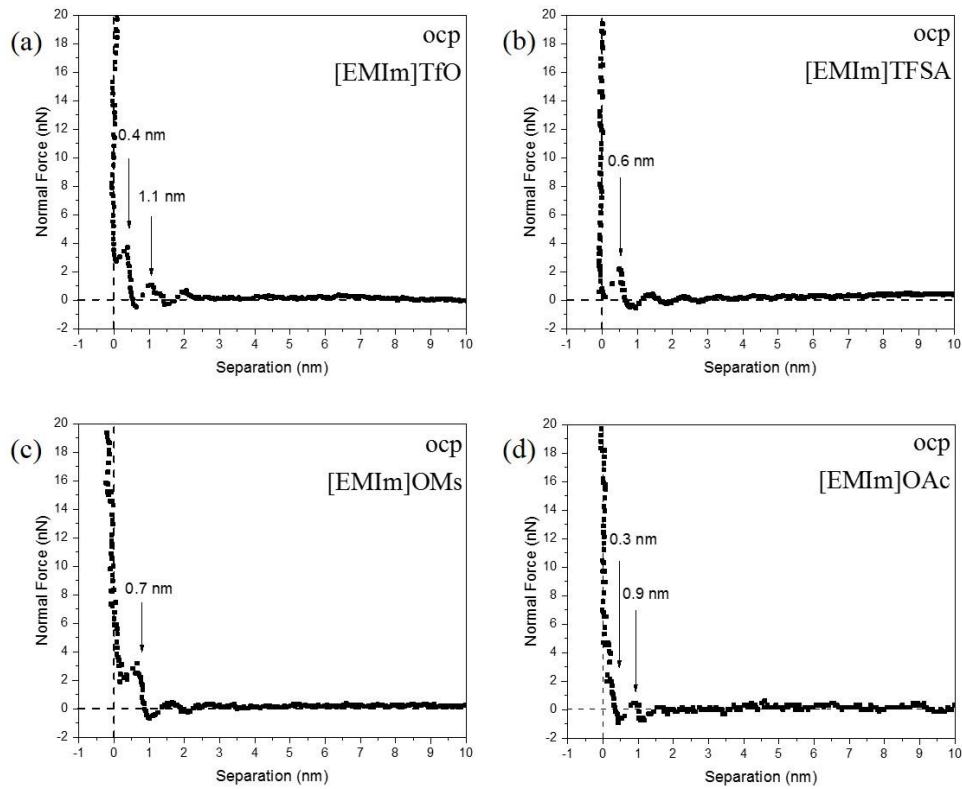


Abb. 3.3 Kraft-Abstand-Kurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TFSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei ocp

Um den Einfluss des IL-Anions auf die Grenzfläche Elektrode/IL zu bewerten, werden an diesen AFM-Messungen *in situ* durchgeführt. Im Potentialbereich von Leerlaufpotential (ocp, Abkürzung von *open circuit potential*) bis -1,0 V werden ähnliche, aber nicht identische Kraft-Abstandskurven für die untersuchten ILs beobachtet. Kraft-Abstandskurven werden für die unterschiedlichen [EMIm]<sup>+</sup> basierten ionischen Flüssigkeiten bei ocp, -0,5 V und -1,0 V in Abb. 3.3 bis 3.5 gezeigt. Die Daten geben Aufschluss über die Oberflächenwechselwirkung der ILs mit der Elektrodenoberfläche. Die Breite jeder Stufe zeigt die ionische Zusammensetzung der Zwischenschicht an, die zwischen dem Cantilever und der Elektrodenoberfläche eingeschlossen ist. Die Höhe jeder Stufe stellt die Kraft dar, die erforderlich ist, damit der Cantilever diese Schicht aufbricht<sup>[55, 90, 110]</sup>. Die Anordnung der IL-Ionen an der Festkörper/IL-Grenzfläche ändert sich signifikant bei Variation des Anions. Abbildung 3.3a zeigt das reine [EMIm]TfO bei ocp zwei diskrete Schritte. Die Breite der innersten Schicht beträgt ~0,4 nm was für die Anwesenheit eines [EMIm]<sup>+</sup> Kations, unter Annahme einer kubischen Packungsgeometrie, spricht. Die folgende zweite Schicht ist ca. 0,7



### 3. Ergebnisse und Diskussion

nm dick. Die Dicke von 0,7~0,8 nm entspricht der Größe eines [EMIm]TfO-Ionenpaars, das einen Durchmesser von ~0,7 nm hat. Für [EMIm]TFSA und [EMIm]OMs erscheinen nur Doppelschichtstrukturen, wie in Abbildung 3.3b und 3.3c gezeigt wird. Die Schrittweite von ~0,6 nm und ~0,7 nm entspricht der Größe von [EMIm]TFSA- und [EMIm]OMs-Ionenpaaren. Nach dem Wechsel des Anions zu OAc<sup>-</sup> (Abb. 3.3d) werden zwei Schichten beobachtet. Die Dicke der innersten und zweiten Schicht betragen jeweils ~0,4 nm und ~0,5 nm. Die beiden Schichten entsprechen dem [EMIm]<sup>+</sup>-Kation bzw. [EMIm]OAc-Ionnenpaar.

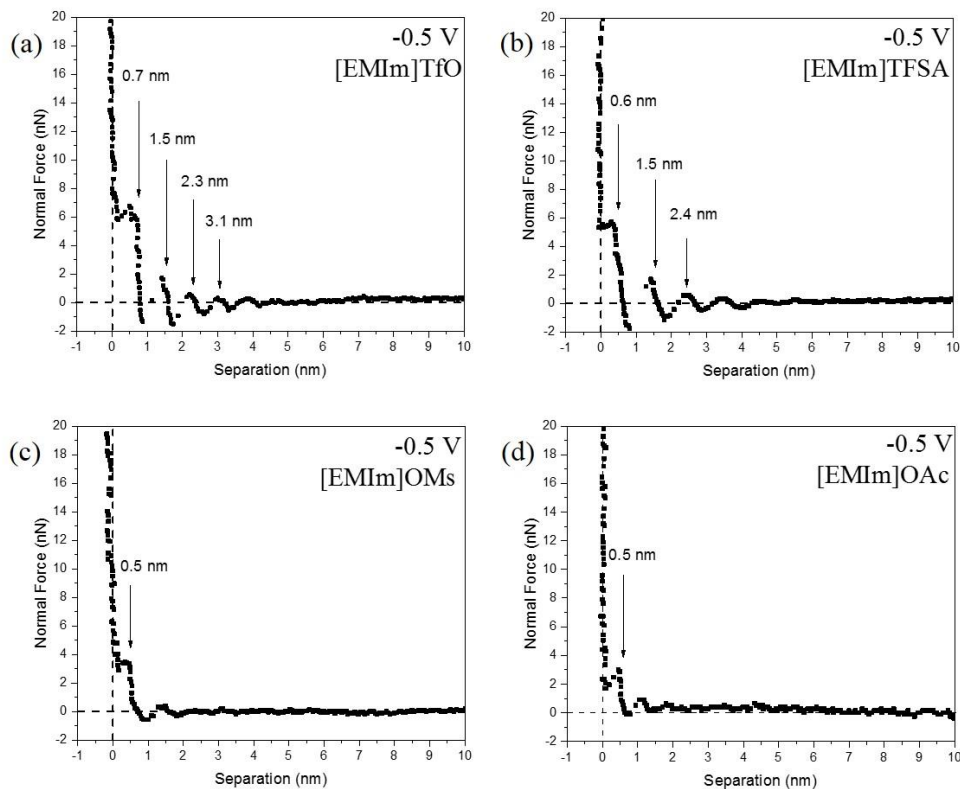


Abb. 3.4 Kraft-Abstandskurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TFSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei -0,5 V

Die Kraft-Abstandskurven für die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten mit [EMIm]<sup>+</sup>-Ionen bei -0,5 V werden in Abbildung 3.4 gezeigt. Bei [EMIm]TfO (Abb. 3.4a) und [EMIm]TFSA (Abb. 3.4b) sind bei -0,5 V nun mehrere Schichten zu erkennen. Die Dicke der innersten Schicht von [EMIm]TfO beträgt ~0,7 nm, gefolgt von drei Schichten entsprechend der Anwesenheit von [EMIm]TfO-Ionenpaaren, die einen Durchmesser von jeweils ~0,8 nm haben. Eine ähnliche Situation wird auch in [EMIm]TFSA gefunden. Die reduzierte Breite der innersten Schicht ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das Kation stärker

### 3. Ergebnisse und Diskussion

parallel zur Oberfläche orientiert ist, wie von Atkin *et al*<sup>[122]</sup> vorgeschlagen. Für die Anionen  $\text{OMs}^-$  (Abb. 3.4c) und  $\text{OAc}^-$  (Abb. 3.4d) werden weniger Stufen beobachtet.

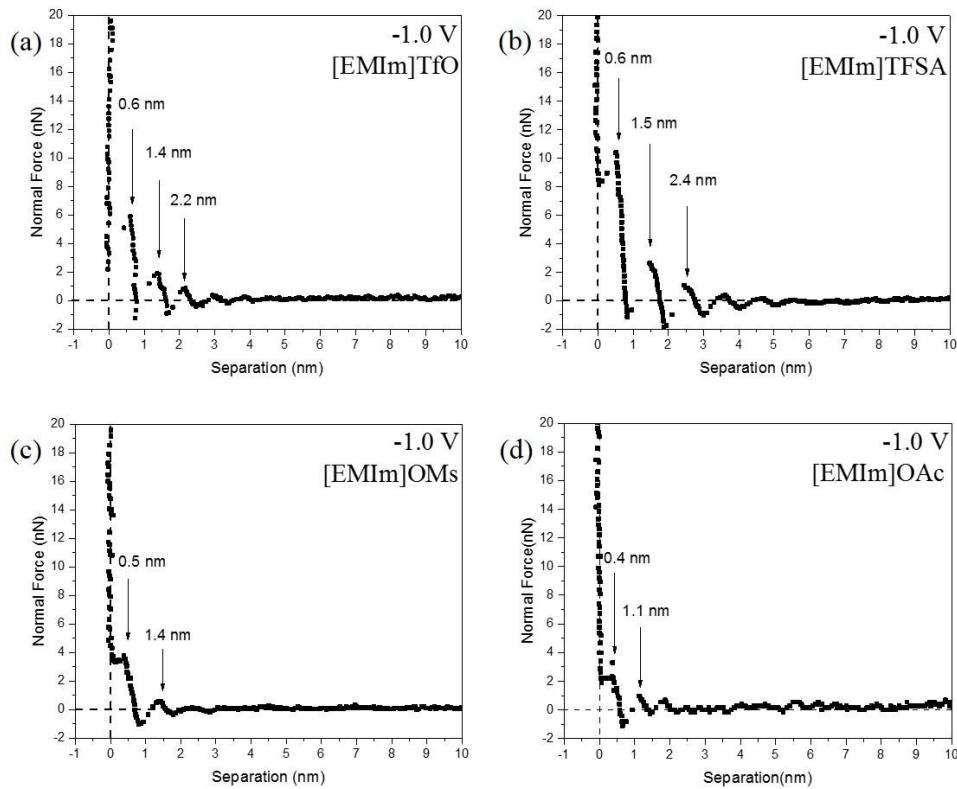


Abb. 3.5 Kraft-Abstandskurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TfSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei -1,0 V

Abbildung 3.5 zeigt die Kraft-Abstandskurven der ionischen Flüssigkeiten bei -1,0 V. Die Dicken der innersten Schichten zeigen im Vergleich zu -0,5 V (Abb. 3.4) kaum Veränderungen. Spektroskopische Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen den  $[\text{EMIm}]^+$ -Kation und den Anionen in der Reihenfolge  $\text{TFSI}^- < \text{TfO}^- < \text{OMs}^- < \text{OAc}^-$  zunimmt (Abb. 3.1). Dies deutet darauf hin, dass Wasserstoffbrückenbindungen in ionischen Flüssigkeiten mit  $\text{OMs}^-$ - und  $\text{OAc}^-$ -Anionen stärker als bei  $\text{TFSI}^-$ - und  $\text{TfO}^-$ -Anionen sind. Deshalb bilden [EMIm]OMs und [EMIm]OAc weniger effektiv Solvationsschichten aus als [EMIm]TFSI und [EMIm]TfO. Die Dicke der innersten Schicht reduziert sich von ~0,5 nm für [EMIm]OMs auf ~0,4 nm für [EMIm]OAc. Die Dicken der zweiten Schichten von [EMIm]OMs und [EMIm]OAc betragen ~0,9 nm (Abb. 3.5c) und ~0,7 nm (Abb. 3.5d), in guter Übereinstimmung mit den Durchmessern der [EMIm]OMs- und [EMIm]OAc-Ionenpaaren. Die AFM-Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Anionen einen starken Einfluss auf die Grenzflächenstrukturen der IL/Elektrode haben.

## 3.2 Grenzflächenuntersuchung von ILs mit Wasser

### 3.2.1 Grenzflächenuntersuchung von [EMIm]TfO/Wasser

In der Literatur sind hauptsächlich Grenzflächenuntersuchungen bei geringen Wasserkonzentrationen in IL zu finden. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Wasserkonzentrationen von 10 Vol. % bis zu 70 Vol. % systematisch untersucht. *In situ* AFM-Untersuchungen zeigen, dass die Grenzfläche IL/Au(111) durch Zugabe von Wasser stark verändert wird. Ein klarer Übergang tritt bei -1,0 V auf, von einer Mehrschichtstruktur zu einer klassischen Doppelschichtstruktur (Wasserkonzentration zwischen 30 Vol. % und 50 Vol. %). Die Ergebnisse zeigen, dass die Struktur der innersten Schicht sowohl vom angelegten Elektrodenpotential als auch von der zugegebenen Wassermenge abhängt.

#### 3.2.1.1 IR- und Raman-Spektren von [EMIm]TfO/Wasser

Zum besseren Verständnis der Struktur der Grenzfläche müssen auch die Struktur in der Volumenphase und der Einfluss von Wasser in der ionischen Flüssigkeit geklärt werden, weil die Volumenphasenstruktur die Grenzflächenstruktur beeinflusst. Schwingungsspektroskopie wurde verwendet, um die Wirkung von Wasser in [EMIm]TfO zu bewerten. <sup>[123]</sup> In IR-Spektren sind die symmetrischen und antisymmetrischen Dehnungsmoden von Wasser im Bereich von 3000-3700 cm<sup>-1</sup> <sup>[124]</sup> und die Dehnungsschwingungen von [EMIm]<sup>+</sup> zwischen 2800 und 3300 cm<sup>-1</sup> <sup>[71, 72]</sup> zu finden. Daher liefern die IR-Spektren zwischen 2800 und 3700 cm<sup>-1</sup> Informationen über die Wechselwirkung von Wasser mit den Kationen.

Abbildung 3.6a vergleicht die IR-Spektren von reinem [EMIm]TfO mit Mischungen von IL mit Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen. Die schwarze Kurve zeigt die reine IL, wobei die CH-Dehnungsschwingungen des [EMIm]<sup>+</sup>-Kations in dem Bereich von 2900 bis 3200 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurden. Nach Zugabe von 10 Vol. % Wasser zeigen sich ein neuer Peak bei 3540 cm<sup>-1</sup> und zwei neue Schultern bei ~3420 und ~3260 cm<sup>-1</sup>. Das Signal bei 3540 cm<sup>-1</sup> entspricht der antisymmetrischen Dehnungsschwingung von H<sub>2</sub>O <sup>[125]</sup>. Die breiten Schultern bei ~3420 und ~3260 cm<sup>-1</sup> sind auf Wasserstoffbrückenbindungen von Wasser zurückzuführen. Wenn die Konzentration von Wasser von 10 auf 70 Vol. % erhöht wird, bilden sich breite Peaks, wegen Wechselwirkungen zwischen [EMIm]<sup>+</sup> und Wasser. Die markierten Alkylgruppen-Dehnungsschwingungen bzw. asymmetrischen Dehnungsschwingungen nehmen mit einer Zunahme der Wasserkonzentration zu (Abb. 3.6a). Sie können immer noch bei 50 Vol. % Wasser beobachtet werden. Folglich nimmt die Stärke der CH-Dehnungsschwingung im [EMIm]<sup>+</sup>-Kation mit zunehmendem Wassergehalt zu.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Durch Raman-Spektroskopie zwischen 2700 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  [126] kann die Wechselwirkung von Wasser mit dem [EMIm]<sup>+</sup>-Kation verdeutlicht werden (Abb. 3.6b).

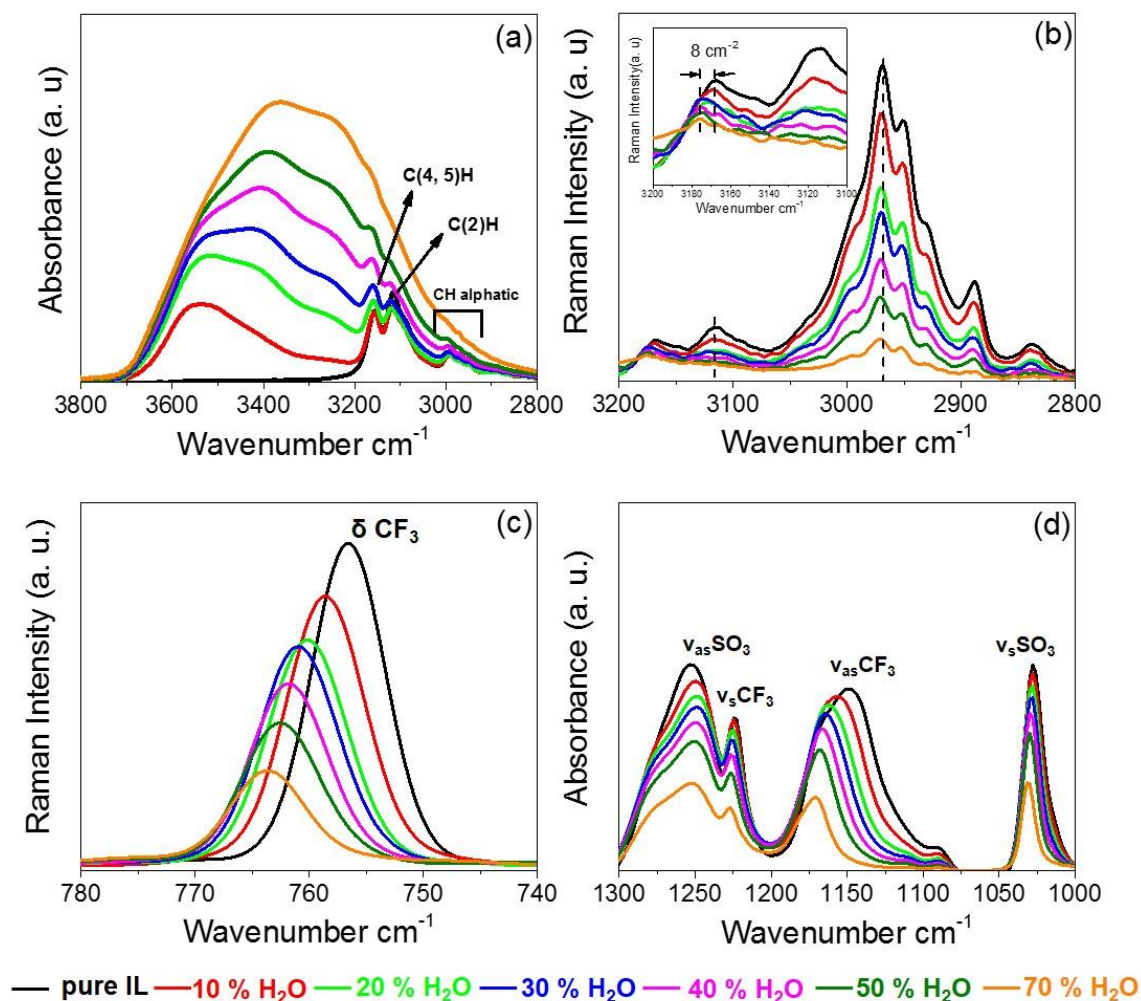


Abb. 3.6 Vergleich der IR- und Raman Spektren von [EMIm]TfO mit Wasserkonzentrationen von 10-70 Vol. % [127]

Bei Erhöhung der Wasserkonzentration wird eine Abnahme der Peakintensitäten der CH-Dehnungsschwingungen der Methyl- und Ethylgruppen des Imidazolium-Ringsignals zwischen 2800 und 3100  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Zwei schwache Peaks bei 3114 und 3168  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen den C(2)- bzw. C(4,5)-Positionen des Imidazolium-Ringes. Insbesondere für die C(4,5)-Position wurde gefunden, dass bei Zugabe von 20 Vol. % Wasser eine Verschiebung von  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, während bei Zugabe von 30 Vol. % Wasser eine Verschiebung von etwa 7  $\text{cm}^{-1}$  auftritt (Einschub in Abb. 3.6b). Bei weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration von 30 auf 70 Vol. % wird nur eine zusätzliche Verschiebung von 1  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend erkennt man, dass Wasser die C(2)-H Bindung des Imidazolium-Ringes bevorzugt und daher die C(2)-H Bindung schwächt.

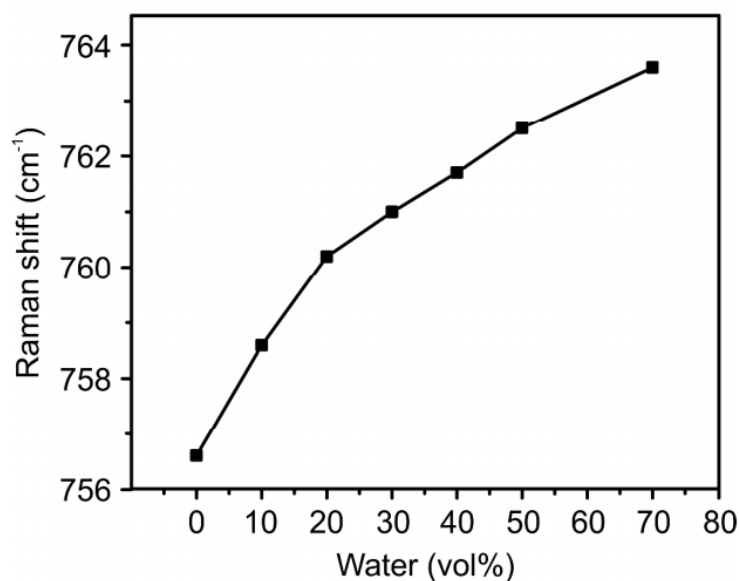


Abb. 3.7 Auftragung der mittels Raman-Spektroskopie ermittelten Verschiebung des asymmetrischen  $\text{CF}_3$ -Peaks gegen unterschiedliche Wasserkonzentrationen in der IL <sup>[127]</sup>

Um die Wechselwirkung von Wasser mit dem  $\text{TfO}^-$ -Anion zu untersuchen, wurden Raman- und IR-Spektren in Bereich zwischen  $740$  und  $780\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1000$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  analysiert, was den  $\text{CF}_3^-$  bzw.  $\text{SO}_3^-$ -Schwingungen im  $\text{TfO}^-$ -Anion entspricht. Abb. 3.6c zeigt die Änderungen in den Raman-Spektren der  $\text{CF}_3$ -Biegungsschwingung. Eine Verschiebung von etwa  $9\text{ cm}^{-1}$  tritt bei Zugabe von  $70\text{ Vol. \%}$  Wasser auf. Diese Verschiebung ist auf die Wechselwirkung von Wasser mit  $\text{TfO}^-$  zurückzuführen. Eine ähnliche Verschiebung wurde auch beobachtet, wenn Trifluormethansulfonsäure zu  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  gegeben wurde <sup>[72]</sup>. Wenn diese Raman-Verschiebung gegen die Wasserkonzentration aufgetragen wird, steigt die Kurve bis  $20\text{ Vol. \%}$  Wasser stärker an und flacht danach ab (Abb. 3.7). Allerdings ist die weitere Raman-Verschiebung bei einer Wasserkonzentration oberhalb von  $50\text{ Vol. \%}$  eher gering.

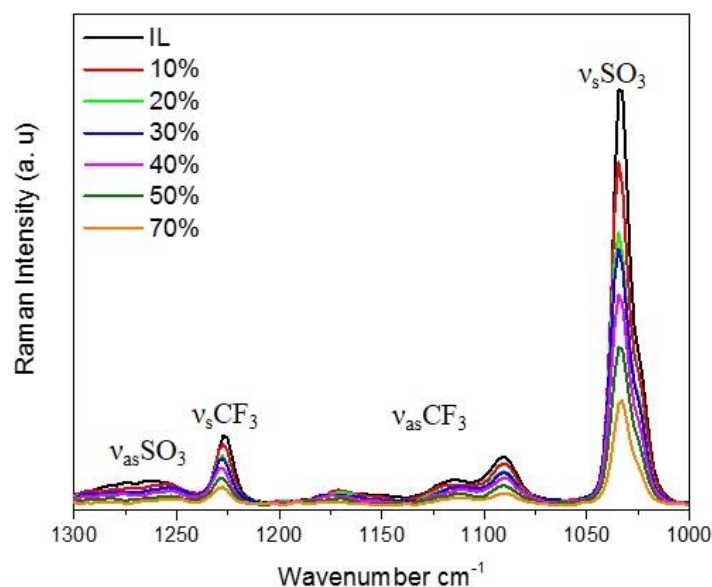


Abb. 3.8 Raman-Spektren zwischen 1000 und 1300  $\text{cm}^{-1}$  für reines [EMIm]TfO und Mischungen mit Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen <sup>[127]</sup>

Die symmetrischen und antisymmetrischen Peaks der  $\text{SO}_3^-$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppe des  $\text{TfO}^-$ -Anion treten sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum zwischen 1000 und 1300  $\text{cm}^{-1}$  auf (Abb. 3.6d und Abb. 3.8). Die symmetrische Schwingung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{CF}_3$  verschiebt sich nicht, die Intensität nimmt jedoch mit zunehmender Wasserkonzentration ab (Abb. 3.8). Die IR-Spektren in Abb. 3.6d zeigen, dass sich die Schwingungen von  $\text{SO}_3$  um  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  verschieben. Die  $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$ -Schwingung bei 1252  $\text{cm}^{-1}$  zeigt eine Schulter bei 1276  $\text{cm}^{-1}$  nach Zugabe von Wasser, die auf die Bildung von Trifluormethansulfonsäure aus Verunreinigungen zurückzuführen sein könnte.

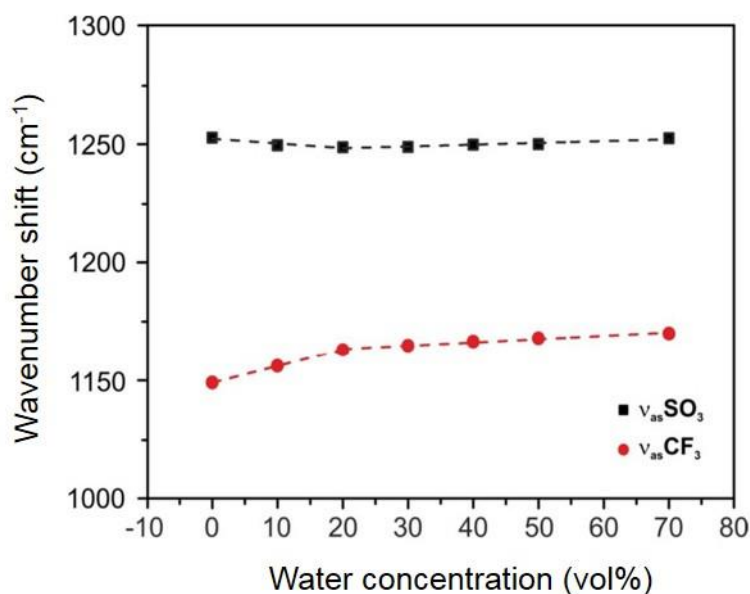


Abb. 3.9 Änderung der Wellenzahl der IR-Spektren für die asymmetrische Schwingung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{CF}_3$  für reines [EMIm]TfO und deren Mischungen mit Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen <sup>[127]</sup>

Abbildung 3.9 zeigt eine grafische Darstellung der Änderungen der Wellenzahl für  $\nu_{as}\text{CF}_3$  in Abhängigkeit unterschiedlicher Wasserkonzentrationen. Die Wellenzahlverschiebungen der asymmetrischen Dehnungsschwingungen deuten auf eine Wechselwirkung von Wasser mit  $\text{TfO}^-$  hin. Diese spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass bis zu 40 Vol. % Wasser zur Bildung von wasserstoffverbrückten Komplexen ( $[\text{EMIm}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{TfO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$  oder  $[\text{TfO}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}]$ ) führt. <sup>[128, 129]</sup> Bei Erhöhung der Wasserkonzentration über 40 Vol. % ändert sich die Wechselwirkung zwischen  $[\text{EMIm}]^+$  und  $\text{TfO}^-$  aufgrund zunehmender Bildung von  $[[\text{EMIm}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{TfO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$  bzw.  $[\text{TfO}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}]$ -Spezies.

### 3.2.1.2 Zykovoltammetrie von [EMIm]TfO/Wasser

Die Zykovoltammogramme (CVs) von [EMIm]TfO mit verschiedenen Wasserkonzentrationen sind in Abbildung 3.10 dargestellt. In allen Versuchen wird das Potential ausgehend von  $\text{ocp}$  zuerst in den kathodischen Bereich mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  verändert. Die reine ionische Flüssigkeit hat ein elektrochemisches Fenster von etwa 4,4 V, das durch die irreversible Reduktion des organischen Kations ( $\text{C}_3$ ) und Goldoxidation und/oder Oxidation des Anions begrenzt wird (Abb. 3.10a). Der breite Oxidationspeak zwischen -1,0 und +0,5 V ist auf die Oxidation der Kationenzersetzungsprodukte zurückzuführen. Dieser Peak wird nur beobachtet, bei einem



### 3. Ergebnisse und Diskussion

umkehrpotential von -2,1 V und zwar für reines [EMIm]TfO und für die IL mit 10 Vol. % Wasser.

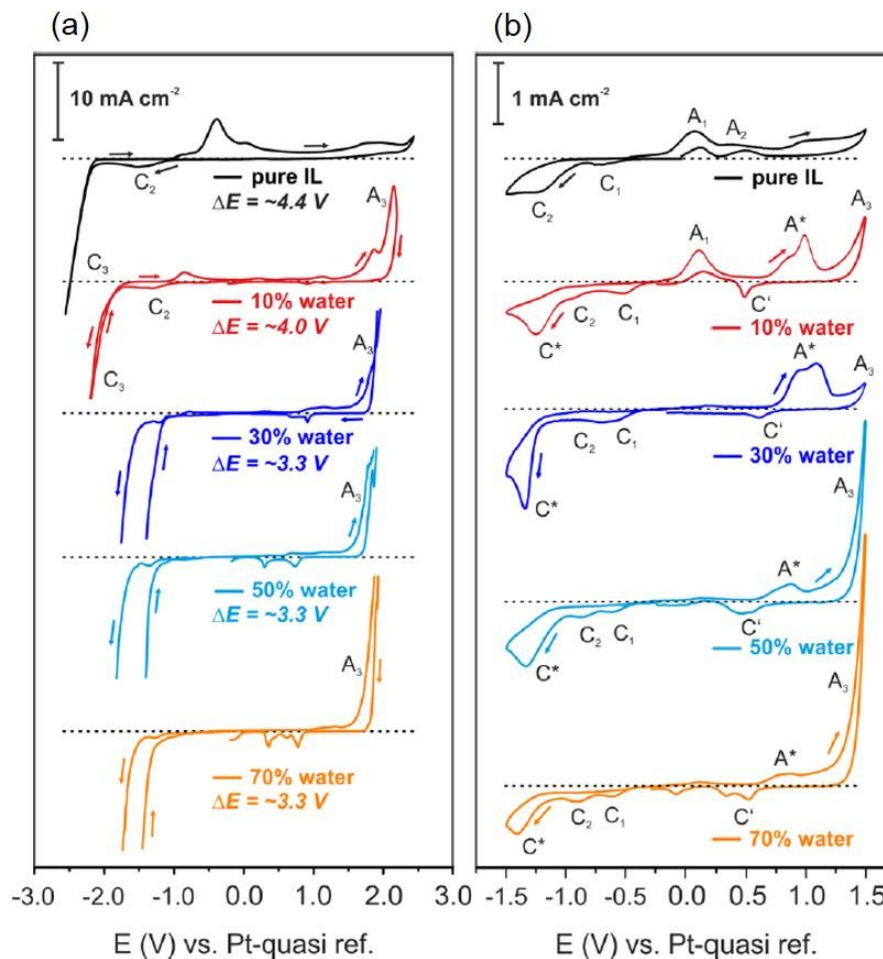


Abb. 3.10 Zyklovoltammogramme der reinen [EMIm]TfO und IL mit 10, 30, 50 und 70 Vol. % Wasser auf Au (111) vs. Pt (Potentialvorschubgeschwindigkeit:  $10 \text{ mV/s}$ ) <sup>[127]</sup>

Bei Zugabe von Wasser verengt sich das elektrochemische Fenster der reinen IL signifikant von  $\sim 4,4$  auf  $\sim 3,3 \text{ V}$ . Im kathodischen Bereich unterhalb von  $-1,5 \text{ V}$  können Wasserstoffentwicklung und die Zersetzung des organischen Kations der IL/Wasser-Mischung auftreten. Außerdem tritt bei Zugabe von Wasser ein neuer Oxidationspeak ( $A_3$ ) auf.  $A_3$  entspricht entweder der Sauerstoffentwicklung und der Zersetzung des Anions oder der Oxidation von Au(111). Abbildung 3.10b zeigt die CVs, in denen die Grenzflächenprozesse auftreten. Die kathodischen Prozesse  $C_1/C_2$  und die anodischen Prozesse  $A_1/A_2$  beziehen sich auf die Adsorption/Desorption der ionischen Flüssigkeiten auf der Au(111)-Oberfläche und/oder auf die Bildung von Solvationsschichten. Außerdem treten nach der Zugabe von Wasser zwei neue kathodische Peaks ( $C^*$  und  $C'$ ) und ein



### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

anodischer Peak ( $A^*$ ) auf (Abb. 10b, rotes CV).  $C^*$  und  $A^*$  hängen wahrscheinlich mit der Adsorption von  $[[EMIm]^+-H_2O]$  bzw.  $[TfO^--H_2O]$  zusammen. Bei  $C'$  ist die Reduktion von Gold zu beobachten, welches bei  $A_3$  gelöst wurde. Die neuen Peaks, die sich mit der Wassermenge verändern, korrelieren mit der Adsorption/Desorption von Kationen und Anionen. Diese Prozesse können die IL/Elektroden-Grenzfläche beeinflussen. Nach Zugabe von über 30 Vol. % Wasser verschwinden beide Peaks  $A_1$  und  $A_2$ . Außerdem tritt ein neuer Peak  $A_3$  bei positiveren Potentialen (ca. bei +1,2 V für 50 Vol. % bzw. 70 Vol. % Wasser in IL) auf.

#### 3.2.1.3 *In situ* AFM-Ergebnisse von [EMIm]TfO/Wasser

Die Änderungen der Grenzflächenstruktur von [EMIm]TfO mit Wasser wurden mit *in situ* AFM untersucht. Danach wurden die Kraft-Abstandskurven ausgewertet. Abbildung 3.11 zeigt die Kraft-Abstandskurven auf der Au(111) Oberfläche bei -0,2, -0,5 und -1,0 V in reinem [EMIm]TfO und [EMIm]TfO mit 10 Vol. % Wasser. Bei -0,2 V sind die Kraft-Abstandskurven für die reine IL und für die IL mit 10 Vol. % Wasser ähnlich (3.11a bzw. 3.11d). In beiden Systemen können drei Solvatationsschichten bei etwa 0,7, 1,4 und 2,2 nm detektiert werden. Über 4 nm wird kein Signal mehr beobachtet, da die Spitze keinen signifikanten Widerstand erfährt, wenn sie sich durch die Volumenphase der Flüssigkeit bewegt. Wenn die Spitze der Au(111) Oberfläche angetastet wird, nimmt die Kraft, um jede Schicht aufzubrechen, deutlich zu. Nimmt man eine kubische Packungsgeometrie an, kann man den [EMIm]TfO-Ionenpaar Durchmesser auf ~0,7 nm abschätzen. Die Breite jeder Schicht (Abb. 3.11a und 3.11d) entspricht der Anwesenheit eines IL-Ionenpaar. Die Anzahl der Solvatationsschichten erhöht sich durch Veränderung des Elektrodenpotentials im kathodischen Bereich. Bei -0,5 und -1,0 V können vier Solvatationsschichten beobachtet werden (Abb. 3.11b, e, c und f), im Gegensatz zu den drei Schichten bei ocp (Abb. 3.11a und 3.11d). Es gibt keine deutliche Änderung in der Breite der Solvatationsschicht, und jede Solvatationsschicht entspricht einem [EMIm]TfO-Ionenpaar. Die Kraft, um die Schichten aufzubrechen, nimmt mit Verringerung des Elektrodenpotentials auf -0,5 V zu. Eine Kraft von fast ~18 nN ist erforderlich, um die innerste Schicht in der IL mit 10 Vol. % Wasser aufzubrechen (Abb. 3.11e). Das könnte mit den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen [EMIm]TfO und Wasser zusammenhängen und führt zu einer besseren Ordnung auf der Au(111)-Oberfläche. Dynamische Simulationen sagen eine bessere Ordnung in Wasser-IL-Mischungen an der Grenzfläche beim Anlegen eines Potentials vorher, während eine zufällige

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Anordnung an neutralen Elektroden gezeigt wurde, <sup>[130]</sup> was mit den experimentellen Beobachtungen in Abbildung 3.11d ungefähr übereinstimmt.

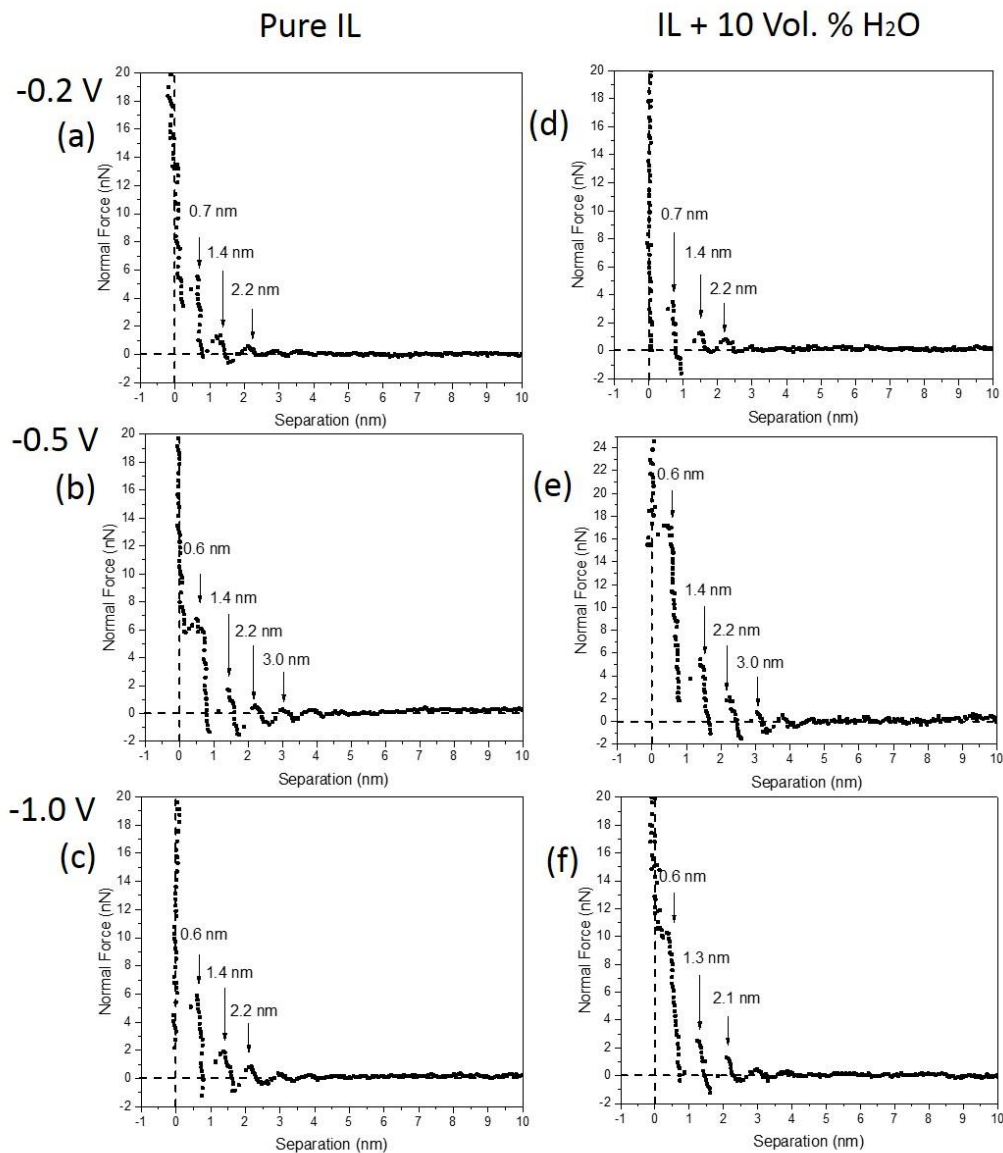


Abb. 3.11 Kraft-Abstandskurven für AFM-Messungen von [EMIm]TfO und [EMIm]TfO mit 10 Vol. % Wasser bei (a, d) -0.2 V, (b, e) -0.5 V und (c, f) -1,0 V

Wie in Abbildung 3.11 zu sehen ist, nimmt die Kraft leicht ab, wenn das Elektrodenpotential weiter auf -1,0 V reduziert wird. Das kann mit einer neuen Orientierung von wasserstoffverbrückten IL-Ionenpaaren erklärt werden. Im Allgemeinen nimmt die Kraft, die benötigt wird, um die Schichten aufzubrechen, bei negativen Elektrodenpotentialen aufgrund einer besseren Ordnung der innersten Schicht und einer stärkeren Oberflächenstruktur, zu <sup>[100]</sup>. Bei Zugabe von Wasser könnten die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen [EMIm]TfO und Wasser zu einer besseren Ordnung führen. Bei Veränderung des Potentials auf -1,0 V

### 3. Ergebnisse und Diskussion

nimmt die Breite der innersten Schicht ab und beträgt nur noch  $\sim 0,6$  nm (Abb. 3.11f). Die Veränderung der innersten Schicht könnte auf eine Neuorientierung von Kation- $\text{H}_2\text{O}$  und Anion- $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen sein.

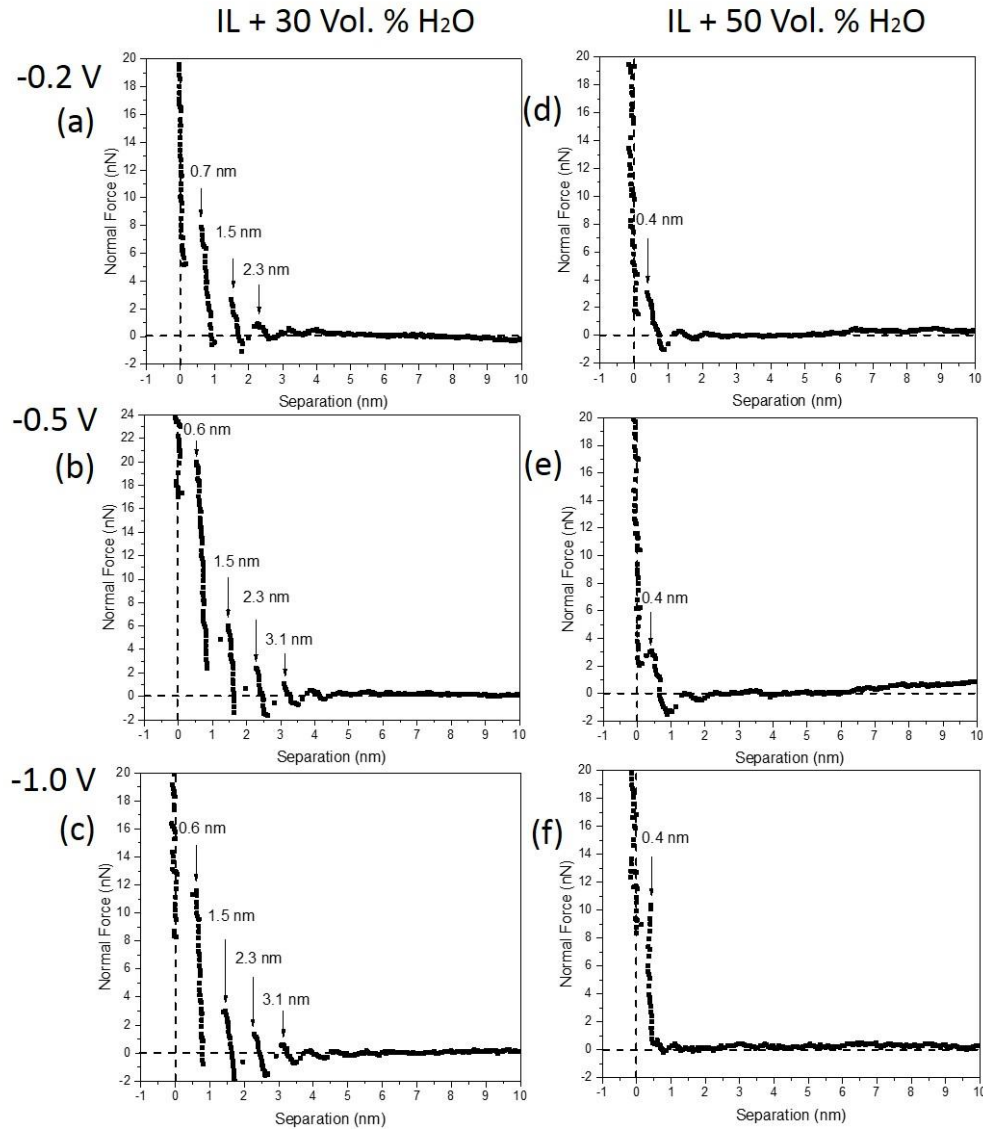


Abb. 3.12 Kraft-Abstandskurven von [EMIm]TfO mit 30 Vol. % und 50 Vol. % Wasser bei (a, d) -0,2 V, (b, e) -0,5 V und (c, f) -1,0 V

Abbildung 3.12 zeigt die Kraft-Abstandskurven für die Annäherung einer AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche bei -0,2 V, -0,5 V und -1,0 V in [EMIm]TfO mit 30 Vol. % (Abb. 3.12a-c) bzw. 50 Vol. % (Abb. 3.12d-f) Wasser. Die Kraft-Abstandskurven ändern sich nicht deutlich bei Erhöhung der Konzentration von Wasser auf 30 Vol. % (Abb. 3.12a, b und c). Ähnlich wie die reine IL und IL mit 10 Vol. % Wasser zeigen sich drei (bei -0,2 V) und fünf (bei -0,5 V und -1,0 V) Solvationsschichten, die jeweils dem IL-Ionenpaar an der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

IL/Au(111)-Grenzfläche entsprechen. Allerdings steigen die Kräfte im Vergleich zu der reinen IL und IL mit 10 Vol. % Wasser deutlich an. Mittels Raman- und IR-Spektroskopie wurde gefunden, dass nur bei einer Wasserkonzentration über 30 Vol. % die Wechselwirkung von Kation-Anion abnimmt. Daher könnte die Zugabe von 30 Vol. % Wasser als eine Art Übergangskonzentration betrachtet werden. Die Anwesenheit von starker H-gebundener IL erfordert eine höhere Kraft, um die Solvationsschicht aufzubrechen. Durch weitere Erhöhung der Wasserkonzentration auf 50 vol. % nimmt die Anzahl der Solvationsschichten drastisch ab (Abb. 3.12d, e und f). Bei -0,2 V und -0,5 V kann jeweils nur eine Solvationsschicht bei ~0,4 nm an der IL/Au(111)-Grenzfläche detektiert werden. Die zweite Solvationsschicht ist kaum sichtbar (Abb. 3.12d und e). Wenn das Elektrodenpotential weiter auf -1,0 V reduziert wird, gibt es auch nur eine Schicht (Abb. 3.12f). Die Breite dieser Schicht beträgt ~0,4 nm, was im Vergleich zur reinen IL wesentlich geringer ist. Durch Kraftspektroskopie und Moleküldynamiksimulation wurde gezeigt, dass das [EMIm]<sup>+</sup>-Kation einen Abstand von ~0,3 nm auf HOPG hat.<sup>[131]</sup> Mit dem Fehlerbereich in den AFM-Messungen von ± 0,05 nm kann daher die Breite der Schicht von ~0,4 nm für 50 Vol. % Wasser in der IL den Dimensionen der hydratisierten Kationenschicht mit Wasser ([EMIm]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O) zugeordnet werden.

Abbildung 3.13 zeigt die Veränderungen der Grenzflächenstruktur zwischen IL und Au(111) bei -1,0 V mit zunehmenden Wasserkonzentrationen von 30 bis 50 Vol. % in der IL. Im Fall von 30 Vol. % Wasser werden fünf Solvationsschichten bei -1,0 V erhalten (Abb. 3.13a). Die Breite der innersten Schicht beträgt ~0,6 nm, was gut mit dem Durchmesser des IL-Ionenpaars korreliert. Sowohl die Anzahl der Solvationsschichten als auch die Breite der innersten Schicht nehmen ab, wenn mehr Wasser in die IL zugegeben wird. Bei 40 Vol. % Wasser sind drei Schichten mit der innersten Schicht bei ~0,6 nm vorhanden (Abb. 3.13b). Bei 50 Vol. % ist nur noch eine Schicht bei ~0,4 nm zu beobachten, die einer [EMIm]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-Schicht zugeschrieben werden kann (Abb. 3.13c).

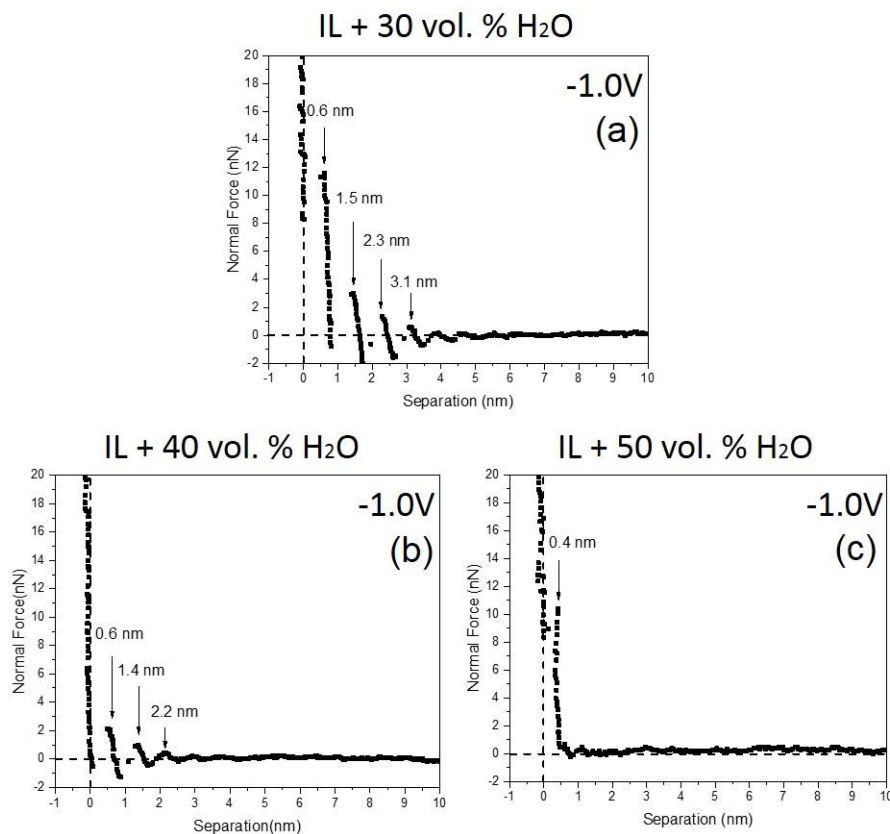


Abb. 3.13 Kraft-Abstandskurven von [EMIm]TfO mit 30 Vol. %, 40 Vol. % und 50 Vol. % Wasser bei -1,0 V

Es ist offensichtlich, dass bei Zugabe von bis zu 30 Vol. % Wasser die innerste Struktur eine Dimension zwischen  $\sim 0,5$  und  $\sim 0,6$  nm aufweist. Eine drastische Veränderung der innersten Schicht wird bei einer Erhöhung der Wasserkonzentration auf 50 Vol. % beobachtet. Diese Änderung wird durch IR- und Raman-Spektroskopie bestätigt, wobei die Kation-Anion-Wechselwirkungen über 30 Vol. % Wasser schwächer werden. Bei 50 Vol. % wird die Dehnungsschwingung des reinen IL-Kations nicht mehr beobachtet (Abb. 3.6a). Das bedeutet, dass bei 50 Vol. % Wasser gebundene Kationen auf der Au(111)-Oberfläche adsorbiert werden. Es liegt eine deutliche Übergangskonzentration zwischen 30 und 50 Vol. % Wasser in der [EMIm]TfO vor, mit einer Grenzflächenänderung von einer typischen mehrschichtigen Grenzflächenstruktur (reine IL) zu einer klassischen Doppelschichtstruktur (IL mit 50 Vol. % Wasser).

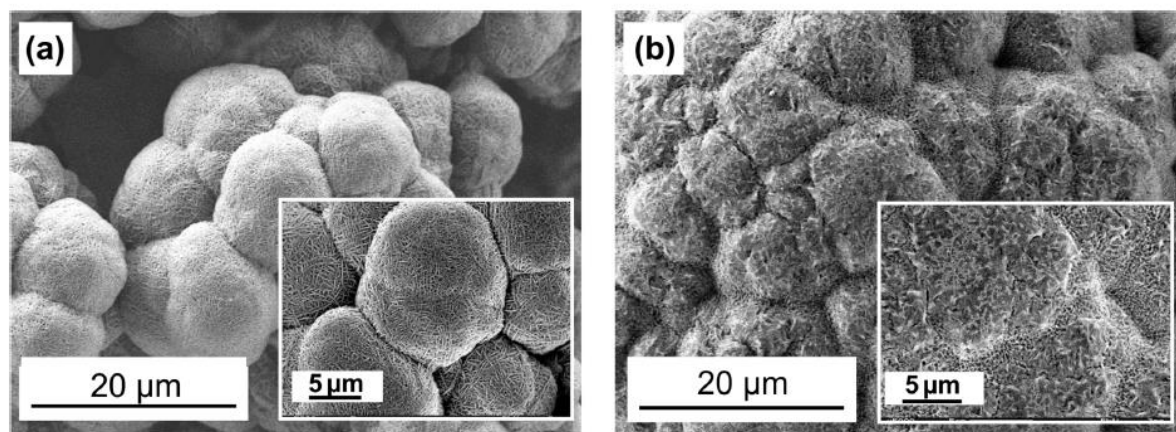


Abb. 3.14 REM-Aufnahmen der Zn Abscheidung aus 0,2 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in (a)  $[\text{EMIm}]\text{TfO} + 30$  Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$  und (b)  $[\text{EMIm}]\text{TfO} + 50$  Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>[127]</sup>

Abbildung 3.14 zeigt die Morphologie einer Zn-Abscheidung aus (a) 0,2 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO} + 30$  vol. %  $\text{H}_2\text{O}$  und aus (b) 0,2 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO} + 50$  Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$  bei -1,5 V für 2 Stunden. Die Morphologie der Zn-Abscheidung zeigt klar, dass mit 30 Vol. % Wasser poröse Zinkpartikel mit einer durchschnittlichen Größe von  $\sim 15 \mu\text{m}$  erhalten werden, während bei Zugabe von 50 vol. % Wasser eine Abscheidung mit kompakterer Struktur beobachtet wird. Dies zeigt deutlich, dass die Änderung der Grenzfläche durch Zugabe von Wasser die Abscheidungseigenschaften beeinflusst.

#### 3.2.2 Grenzflächenuntersuchung von $[\text{EMIm}]\text{OAc}$ /Wasser

In den letzten Jahren wurden einige Studien durchgeführt, um die Wechselwirkung von Wasser mit  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und die Störungen für die Wasserstoffbrückennetzwerke von  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  durch Schwingungsspektroskopie zu untersuchen <sup>[132-134]</sup>. Wir erwarten jedoch eine recht langsame Verdampfung von Wasser aus  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$ -Wasser-Mischungen aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen Wasser und  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  <sup>[135, 136]</sup>. Unsere Ergebnisse bestätigen, dass die Wasser-Anion-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wasser-Kationen- und Wasser-Wasser-Wechselwirkungen stärker sind. Der Einfluss von Wasser auf die elektrochemischen Eigenschaften von Zinkionen und auf die Morphologie der Zn-Abscheidung aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ( $[\text{EMIm}]\text{DCA}$ )-Wasser-Mischungen wurde auch berichtet <sup>[137]</sup>.

### 3.2.2.1 IR- und Raman-Spektren von [EMIm]OAc mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen

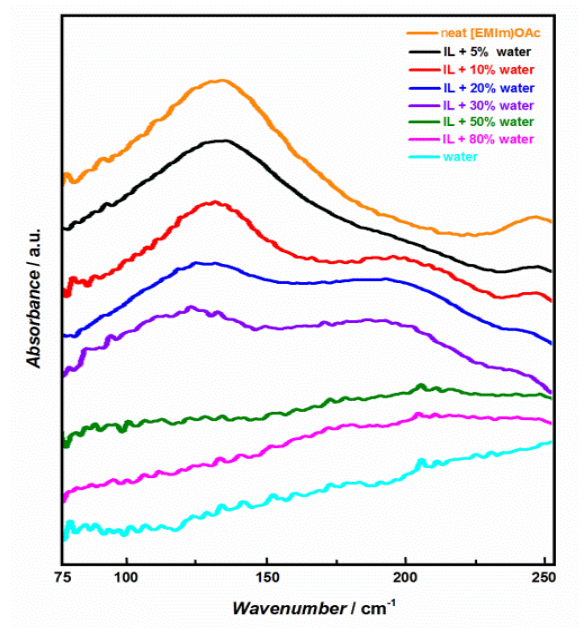


Abb. 3.15 FIR-Spektren von [EMIm]OAc mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen zwischen 75 und 250  $\text{cm}^{-1}$  [138]

Die FIR-Spektroskopie ist wie bereits erwähnt ein praktisches Werkzeug, um Kationen-Anionen-Wechselwirkungen in ILs zu untersuchen [139, 140]. Die FIR-Spektren von [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 5-80 Vol. % Wasser zwischen 75 und 250  $\text{cm}^{-1}$  sind in Abbildung 3.15 gezeigt. Ein breiter Peak wurde bei  $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$  für reines [EMIm]OAc beobachtet, was auf Wechselwirkungen der IL zurückzuführen ist [140]. Dieser breite Peak wird bei Zugabe von Wasser zu reinem [EMIm]OAc rotverschoben und das Ausmaß der Rotverschiebung steigt mit steigender Wassermenge in reinem [EMIm]OAc (ca. bis zu 30 Vol. % Wasser). Diese Rotverschiebung zeigt eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Ionenpaaren der IL an. Kein klarer Peak wurde für die IL bei über 50 Vol. % Wasser beobachtet. Das zeigt, dass Wasser die inter-ionischen Wechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren der IL verringern bzw. stören kann oder einen Verdünnungseffekt verursacht.



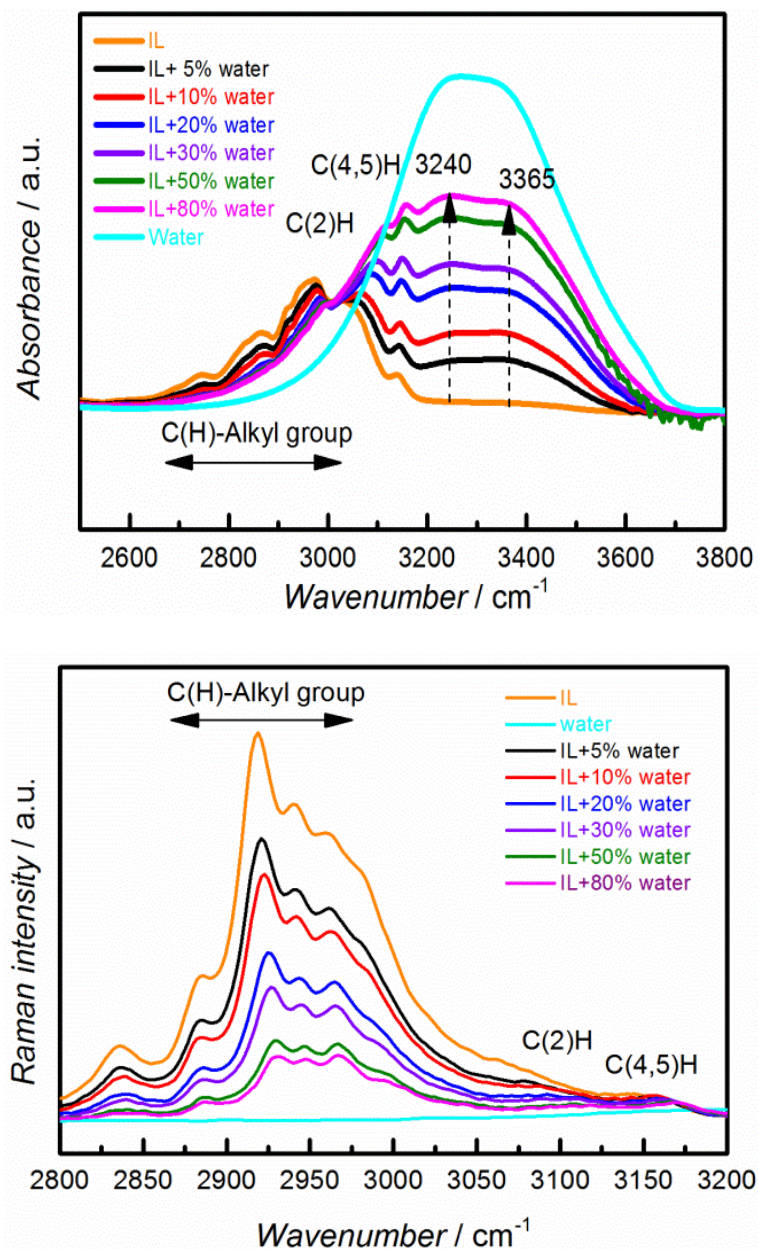


Abb. 3.16 (a) MIR-Spektren von [EMIm]OAc-Wasser-Mischungen zwischen 2600 und 3800  $\text{cm}^{-1}$  (b) Raman-Spektren der CH-Dehnungsschwingung von IL-Wasser-Mischungen zwischen 2800 und 3050  $\text{cm}^{-1}$  [138]

Die IR- und Raman-Spektren von reinem [EMIm]OAc und der IL mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen sind in Abbildung 3.16 gezeigt. Um Informationen über die Wechselwirkung von Wasser mit [EMIm]OAc zu erhalten, wurden IR- und Raman-Spektren analysiert. Die IR-Spektren zwischen 2800 und 3300  $\text{cm}^{-1}$  stehen im Zusammenhang mit den symmetrischen und asymmetrischen Dehnungsschwingungen des Wassers mit der Alkylgruppe des [EMIm]<sup>+</sup>-Kations (Abb. 3.16a). Die gelbe Kurve zeigt das Spektrum von reinem [EMIm]OAc, wobei die CH-Dehnungsschwingung (zwischen 2900 und 3150  $\text{cm}^{-1}$ )



### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

des Kations beobachtet werden kann.<sup>[116]</sup> Bei Zugabe von 5 Vol. % Wasser zu [EMIm]OAc erscheinen breite Peaks bei etwa  $3240\text{ cm}^{-1}$  und  $3365\text{ cm}^{-1}$ , die mit den symmetrischen bzw. asymmetrischen Dehnungsschwingungen von  $[\text{EMIm}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Zusammenhang stehen. Bei einer Erhöhung der Wasserkonzentration verändert sich der breite Peak leicht, wofür die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Wasser verantwortlich sind. Außerdem nimmt die Intensität der O-H-Dehnungsschwingungen mit zunehmender Wasserkonzentration zu. Die beiden Peaks bei  $\sim 3112\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 3159\text{ cm}^{-1}$  werden den CH-Dehnungsschwingungen von C(2)H und C(4)H bzw. C(5)H des Imidazoliumringes zugeschrieben. Die Peaks bei niedrigen Wellenzahlen zwischen  $2700$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  werden den Schwingungen der Alkylgruppen zugeordnet, die an den Imidazoliumring gebunden sind. Diese Schwingungsintensitäten nehmen mit der Zugabe von Wasser ab, was teilweise auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen sein dürfte.<sup>[72]</sup> Die Kationenpeaks (zwischen  $2700$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) werden nach der Zugabe von Wasser zu [EMIm]OAc blau verschoben. Darüber hinaus nimmt das Ausmaß der Blauverschiebung mit zunehmender Wassermenge in [EMIm]OAc zu. Die IR-Spektralanalyse zeigt somit, dass die Zugabe von Wasser die Wasserstoffbrückenbindungsstärke zwischen Wasser und dem IL-Kation signifikant beeinflusst.

Zur weiteren Analyse wurden die Raman-Spektren von reinem [EMIm]OAc und seinen Mischungen mit Wasser aufgenommen. Die Dehnungsschwingungen des Kations (ca. zwischen  $2800$  und  $3050\text{ cm}^{-1}$ ) sind in Abbildung 3.16b dargestellt. Wenn die Konzentration von Wasser ansteigt, nehmen die Intensitäten deutlich ab und verschieben sich zu höheren Wellenzahlen ( $\sim 12\text{ cm}^{-1}$ ), was eine Zunahme der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kation und Wasser bedeutet<sup>[73]</sup>. Simons *et al.*<sup>[137]</sup> konnten zeigen, dass bei mehr als 70 Mol. % Wasser die Lösung in eine wasserähnliche Flüssigkeit übergeht, wobei [EMIm]OAc-Wasser-Mischungen spektrale Eigenschaften aufweisen, die denen von reinem Wasser ähnlich sind (Magenta- und Cyan-Kurven in Abb. 3.16a).

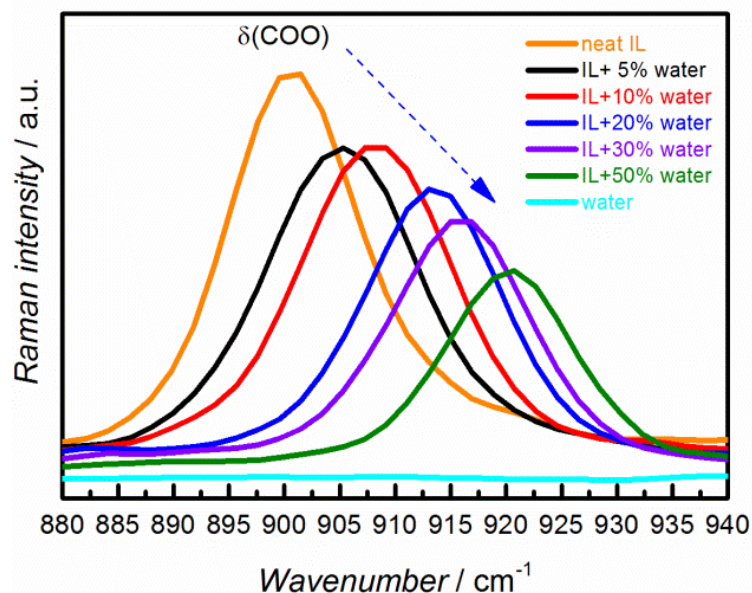


Abb. 3.17 Raman-Spektren der C-C-Dehnungsschwingung und C=O-Biegungsschwingung von  $\text{OAc}^-$  in reinem  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit Wasser zwischen  $880\text{--}940\text{ cm}^{-1}$  [138]

Um die Wechselwirkung von  $\text{OAc}^-$  mit Wasser näher zu untersuchen, werden Raman-Spektren von  $880\text{ bis }940\text{ cm}^{-1}$  analysiert (Abb. 3.17), die den C-C-Biegungs- und C=O-Dehnungsschwingungen im  $\text{OAc}^-$  [141] entsprechen. Der Peak bei  $900\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich allmählich zu einer höheren Wellenzahl von  $922\text{ cm}^{-1}$  mit Zunahme der Wasserkonzentration, wegen starker Wasserstoffbrückenbildung von Acetat und Wasser.

### 3.2.2.2 *In situ* AFM-Ergebnisse von $[\text{EMIm}]\text{OAc}$ mit Wasser

Um Änderungen der Grenzflächenstruktur von reinem  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und nach Zugabe von Wasser zu finden, wurden Kraft-Abstandskurve-Messungen mittels *in situ* AFM durchgeführt. Die Kraft-Abstandskurven von  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 10 Vol. % Wasser auf Au(111) bei  $-0,5\text{ V}$  und  $-1,0\text{ V}$  sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Solche Daten liefern Informationen über die Anordnung bzw. Orientierung der Moleküle bzw. Ionen und der Wechselwirkung zwischen  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und der Elektrodenoberfläche.

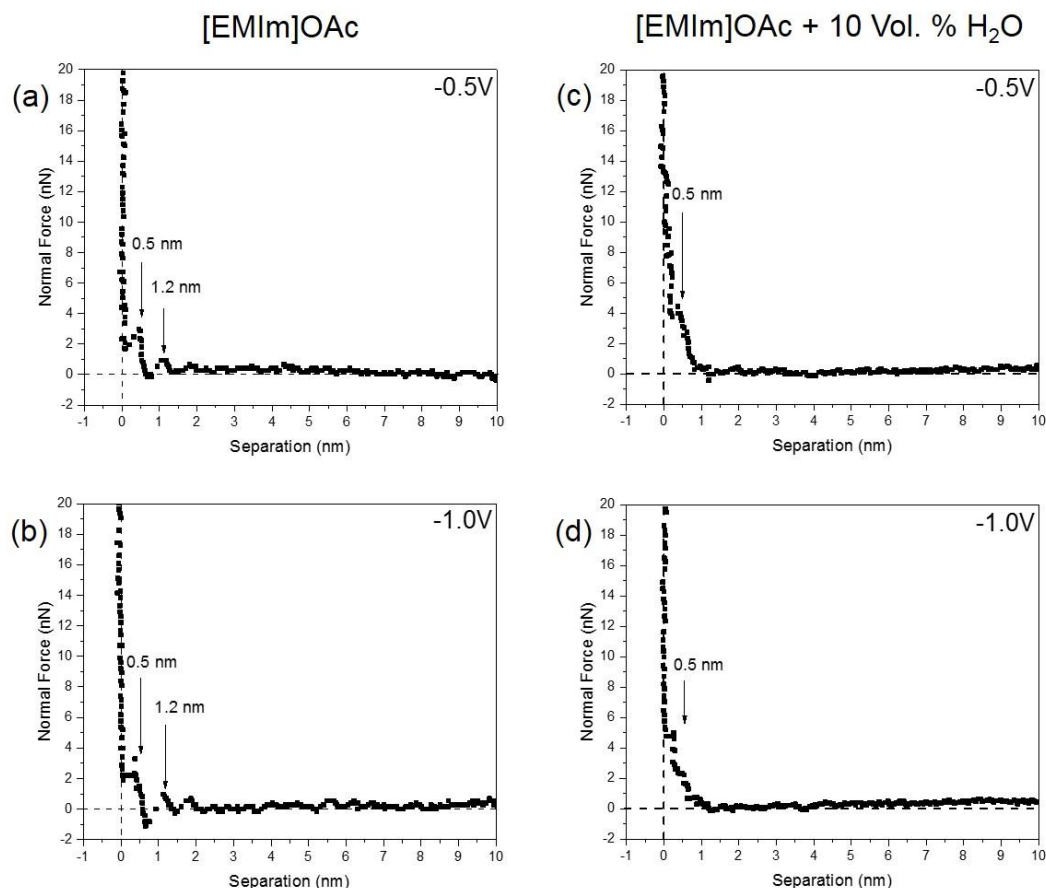


Abb. 3.18 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 10 Vol. % Wasser bei (a, c) -0,5 V und (b, d) -1,0 V

Bei -0,5 V und -1,0 V zeigt [EMIm]OAc zwei Schichten (Abb. 3.18a und b). Die erste Schicht kann bei ~0,5 nm detektiert werden, gefolgt von einer bei ~1,2 nm (mit Schrittweiten von ~ 0,6 nm bis ~ 0,7 nm), was der Anwesenheit von [EMIm]<sup>+</sup> und Ionenpaaren von [EMIm]OAc unter der Annahme einer kubischen Geometrie entspricht (Abb. 3.18a und b) <sup>[52]</sup>. Darüber hinaus wird beobachtet, dass die Kraft, um die innerste Schicht aufzubrechen, nur ~3 nN beträgt. Das bedeutet, dass sich eine schwächere Schichtstruktur auf der Au(111)-Oberfläche ausgebildet hat. Abbildung 3.18c und d zeigen die Kraft-Abstandskurven für eine AFM-Spitze, die sich aus der Volumenphase der Au(111)-Oberfläche bei -0,5 V und -1,0 V in [EMIm]OAc mit 10 Vol. % Wasser annähert. Im Vergleich zu den Kraft-Abstandskurven von [EMIm]TfO mit Wasser (Abb. 3.11), bei denen mehrschichtige Strukturen beobachtet wurden, zeigt [EMIm]OAc mit 10 Vol. % eine Doppelschichtstruktur an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche. Bei -0,5 V (Abb. 3.18c) und -1,0 V (Abb. 3.18d) betragen die Kräfte, die zum Aufbrechen der innersten Schicht der IL mit 10 Vol. % Wasser erforderlich sind, etwa 3-5 nN,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

und es wird ein Abstand von  $\sim 0,5$  nm gemessen, was der Anwesenheit eines IL-Ionenpaars entspricht.

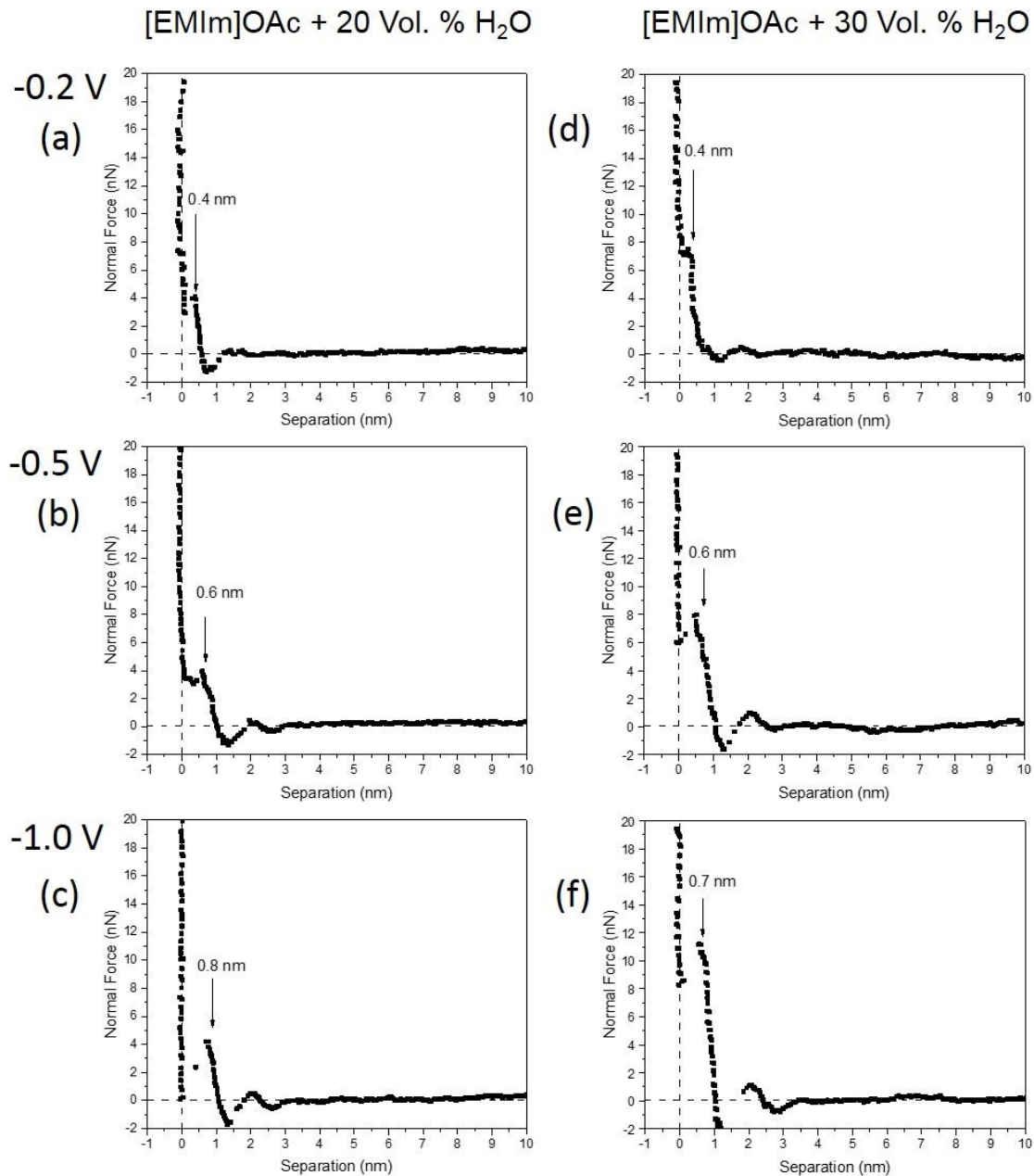


Abb. 3.19 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 20 Vol. % und 30 Vol. % Wasser bei ocp (a und d), -0,5 V (b und e) und -1,0 V (c und f)

Abbildung 3.19 zeigt die Kraft-Abstandskurven für eine Annäherung der AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche bei -0,2 V, -0,5 V und -1,0 V in [EMIm]OAc mit 20 bzw. 30 Vol. % Wasser. Bei Erhöhung der Wasserkonzentration auf 20 vol. % verändert sich die Breite der innersten Schicht deutlich. Die Breite der innersten Schicht beträgt  $\sim 0,4$  nm bei ocp (Abb.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

3.19a). Bei -0,5 V und -1,0 V (Abb. 3.19b und c) zeigen die innersten Schichten erhöhte Breiten von ~0,6 nm bzw. ~0,8 nm. Dies könnte auf das Vorhandensein eines IL/Wasser-Komplex an der Grenzfläche zurückzuführen sein. Die Profile der Kraft-Abstandskurven verändern sich nicht so deutlich bei Erhöhung der Konzentration von Wasser auf 30 Vol. % (Abb. 3.19d, e und f). Ähnlich wie die reine [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 20 Vol. % Wasser werden Doppelschichtstrukturen (bei ocp, -0,5 V und -1,0 V) gefunden, die jeweils dem IL-Ionenpaar oder IL/Wasser-Komplex an einer IL/Au(111)-Grenzfläche entsprechen. Darüber hinaus steigen die Kräfte, um jede Solvatationsschicht zu durchdringen, im Vergleich zur IL mit 20 Vol. % Wasser an. Die Anwesenheit von stärker H-gebundener IL erfordert eine höhere Adsorptionskraft. Die Kräfte betragen jeweils ~7 nN, ~8 nN und ~12 nN bei -0,2 V, -0,5 V und -1,0 V.

#### 3.2.2.3 Zyklovoltammetrie von [EMIm]OAc mit Wasser und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$

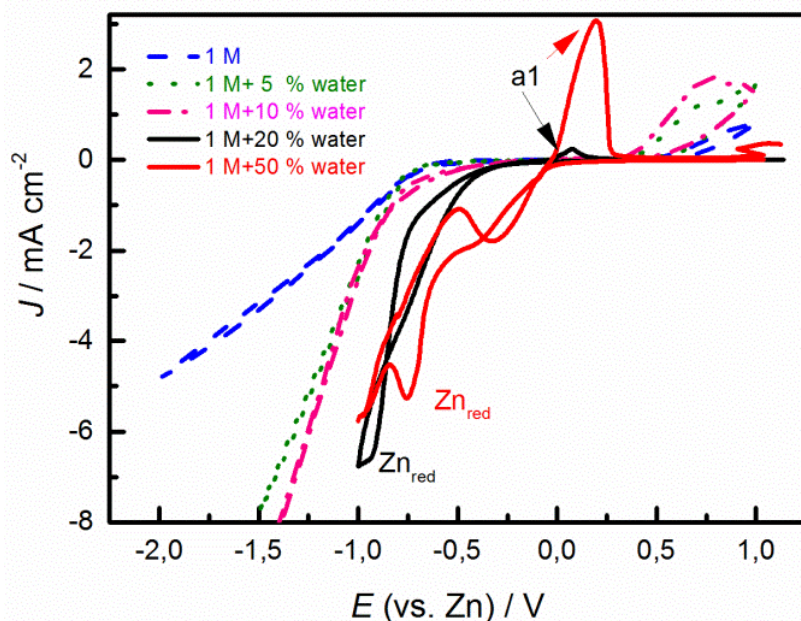


Abb. 3.20 Zyklovoltammogramme einer Lösung von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc/Wasser-Mischung auf Au vs. Zn<sup>[138]</sup>

Es ist auch interessant, den Einfluss von verschiedenen Wasserkonzentrationen in der  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /[EMIm]OAc-Mischung zu untersuchen. Über [EMIm]OAc mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  wurde berichtet, dass die Konzentration von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  eine bemerkenswerte Wirkung auf das elektrochemische Verhalten von  $\text{Zn}(\text{II})$  in [EMIm]OAc hat.<sup>[141]</sup> Es wurde beobachtet, dass hochkoordinierte Komplexe von Zink bei niedrigen Konzentrationen von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc existieren können. Die Mischungen sind bei höheren Konzentrationen von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc ziemlich viskos, deshalb wurden die Elektroabscheidungsversuche

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Insbesondere für Batterieanwendungen ist es durchaus wünschenswert alternative Elektrolyte zu finden. Ein solches alternatives System ist eine Mischung aus  $\text{Zn}(\text{OAc})_2/[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit Wasser. Grundlegende Untersuchungen sind nötig, um die Einflüsse von Wasser und Zinksalz auf die physikochemischen und elektrochemischen Eigenschaften von ILs zu untersuchen. Viele Experimente wurden durchgeführt, um Zink aus  $\text{Zn}(\text{OAc})_2/[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit verschiedenen Wasserkonzentrationen abzuscheiden. Es sind mindestens 20 Vol. % Wasser notwendig, um Zink aus 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2/[\text{EMIm}]\text{OAc}$  abzuscheiden. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von Wasser auf die galvanische Abscheidung von Zink und auf die physikalischen Eigenschaften der IL/Wasser-Mischung untersucht.

Die Zyklovoltammogramme (CVs) von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit verschiedenen Konzentrationen von Wasser sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Alle CVs wurden ausgehend von ocp zuerst in den negativen Bereich zu den ausgewählten Umkehrpotentialen mit einer Geschwindigkeit von  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  aufgenommen. Das CV von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  auf Gold bei Raumtemperatur zeigt eine Zunahme des Stroms bei -0,6 V im negativen Bereich. Dieser Reduktionsprozess kann mit der Zersetzung der Elektrolyte zusammenhängen. Aufgrund der Zersetzung von Alkylimidazoliumkationen wird keine Zn-Abscheidung in 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2/[\text{EMIm}]\text{OAc}$  beobachtet. Einen Oxidationsprozess kann man bei +0,5 V im positiven Bereich beobachten, der mit der Oxidation der reduzierten IL-Spezies zusammenhängt. Die CVs von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 5 Vol. % und 10 Vol. % Wasser sind in dem negativen Bereich ziemlich ähnlich außer ein Anstieg des Stroms bei steigender Wasserkonzentration von 5 bis 10 Vol. %. Es kann auf eine Verringerung der Viskosität bei steigender Wasserkonzentration in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  zurückzuführen sein, da der Massentransport der elektroaktiven Spezies erhöht wird. Darüber hinaus zeigt das CV von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 10 Vol. % Wasser einen Oxidationsprozess bei +0,5 V. Der Reduktionspeak wird bei 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 10 Vol. % Wasser dem Reduktionsprozess der Elektrolyte zugeschrieben, da keine Abscheidung von Zn an der Arbeitselektrode bei -1,2 V für 1 Stunde bei Raumtemperatur beobachtet wird. Bei Erhöhung der Wasserkonzentration auf 20 Vol. % tritt eine Zinkabscheidung bei -0,4 V auf, und durch weitere Erhöhung der Wasserkonzentration verschiebt sich der Beginn der Zn-Abscheidung zu einem weniger negativen Elektrodenpotential (schwarze und rote Kurven in Abb. 3.20). Diese CV-Ergebnisse zeigen,



### 3. Ergebnisse und Diskussion

dass sich die elektrochemischen Eigenschaften von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit variierenden Wasserkonzentrationen im Elektrolyten verändern.

#### 3.2.2.4 *In situ* AFM-Ergebnisse von $[\text{EMIm}]\text{OAc}$ mit Wasser und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$

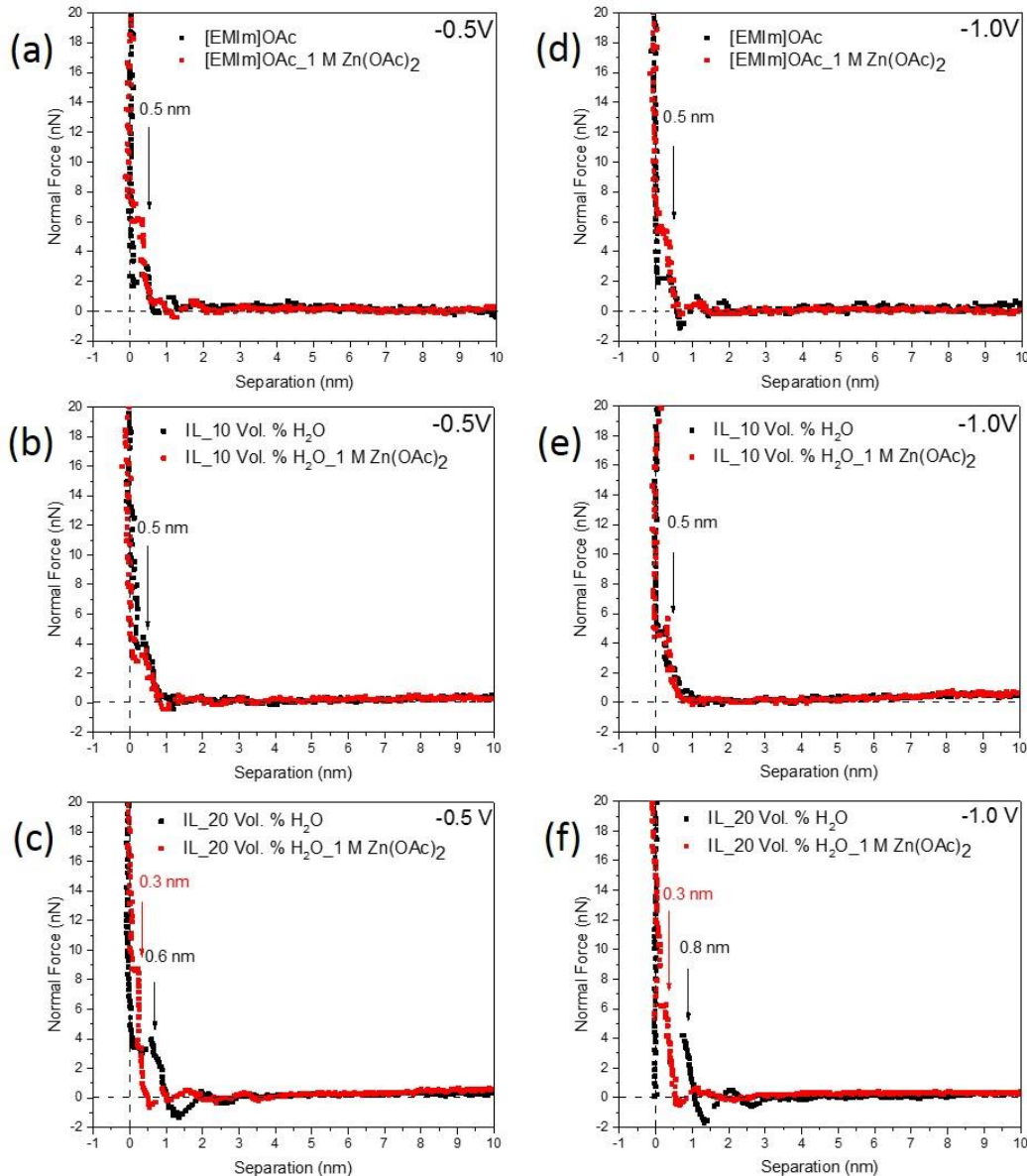


Abb. 3.21 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  (a und d) und  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  mit 10 Vol. % Wasser (b und e) bzw. 20 Vol. % Wasser (c und f) bei -0.5 V und -1,0 V mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (rote Kurve) bzw. ohne (schwarze Kurve)

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Konzentrationen von Wasser zur  $\text{Zn}(\text{OAc})_2/[\text{EMIm}]\text{OAc}$  Mischung gegeben, um die Machbarkeit der Zinkabscheidung bei niedrigeren Konzentrationen (z. B. 1 M) von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in der IL zu untersuchen. *In situ* AFM wird eingesetzt, um den Einfluss von Wasser auf reines  $[\text{EMIm}]\text{OAc}$  und auf 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

[EMIm]OAc zu untersuchen. Es konnten deutliche Änderungen der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beobachtet werden.

Die Kraft-Abstandskurven von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in reinem [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 10 und 20 Vol. % Wasser sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Bei Zugabe von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc gibt es im Vergleich zur reinen IL und IL mit 10 Vol. % Wasser keine Veränderung in der innersten Schicht (Abb. 3.21a, b, d und e). Daher kann man vermuten, dass bei Zugabe von weniger als 10 Vol. % Wasser zu [EMIm]OAc die Grenzflächenstruktur stabil ist. Die innerste Schicht wird durch die Zugabe des Metallsalzes nicht verändert. Im Vergleich dazu reduziert sich die Breite der innersten Schicht für 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc mit 20 Vol. % Wasser auf  $\sim 0,3$  nm (Abb. 3.21c und f). Diese Schicht könnte entweder auf  $\text{Zn}^{2+}$  mit  $\text{OAc}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an der Grenzfläche beruhen oder sie kann auch auf das Vorhandensein des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations zurückzuführen sein. Diese Schicht mit einer Kraft von  $\sim 8$  nN spricht dafür, dass sie fest auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. (Abb. 3.21c). Ein Gradient wird bei  $-1,0$  V beobachtet (Abb. 3.21f), der nicht einer bestimmten Spezies zugeordnet werden kann. Die AFM-Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Zugabe von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  die innerste Schichtdicke an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt signifikant verringern kann.



### 3.3 Grenzflächenuntersuchung von Zinksalzen und Additiven

#### 3.3.1 Grenzflächenuntersuchung von $\text{ZnCl}_2$ mit $\text{GaCl}_3$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

Mit der Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  zu  $\text{ZnCl}_2/\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  wurden Zinknanodrähte abgeschieden. Ein Wachstum von Nanodrähten konnte in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  und 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  erreicht werden. Nach Austausch von  $\text{ZnCl}_2$  durch  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  konnten dagegen keine Nanodrähte erhalten werden. Der Einfluss von  $\text{GaCl}_3$  auf die Grenzflächenprozesse während der Elektroabscheidung wurde mittels *in situ* AFM untersucht, um so Hinweise auf das initiale Wachstum zu erhalten.

##### 3.3.1.1 Zinkabscheidung aus $\text{ZnCl}_2/\text{Zn}(\text{TfO})_2$ ohne bzw. mit $\text{GaCl}_3$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

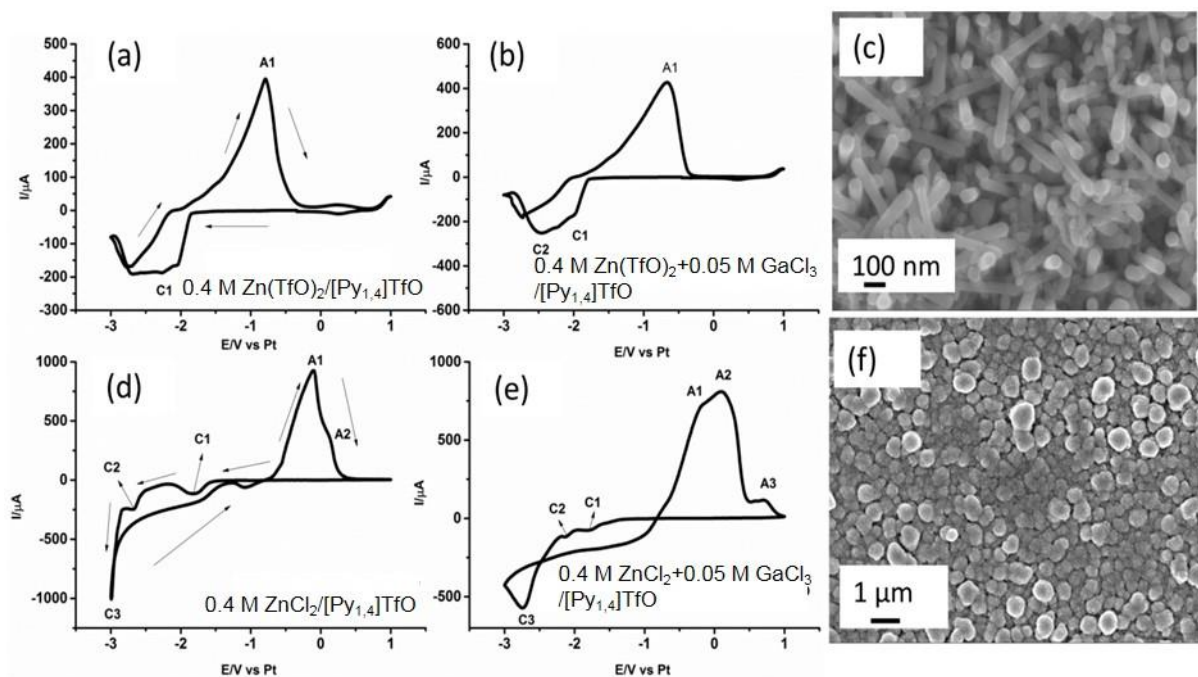


Abb. 3.22 Zyklovoltammogramme von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  ohne/mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au vs. Pt (a und b); REM-Aufnahme der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au (c); Zyklovoltammogramme von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au gegen Pt (d und e) und REM-Aufnahme der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au (f) <sup>[142]</sup>

Abbildung 3.22a zeigt das Zyklovoltammogramm von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au. Das CV zeigt einen breiten Reduktionspeak im kathodischen Bereich ( $\text{C}_1$ ), welcher der Abscheidung von Zn zugeschrieben wird. Ein breiter Reduktionspeak entsteht vermutlich aufgrund der Anordnung von IL-Ionenpaaren auf der Elektrode. <sup>[137]</sup> Der anodische Peak  $\text{A}_1$  ist auf die Oxidation von abgeschiedenem Zn zurückzuführen. Bei Zugabe von 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  zu dem Elektrolyten werden Veränderungen der Reduktionspeaks im CV beobachtet (Abb.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

3.22b). Dann treten zwei Reduktionspeaks  $C_1$  und  $C_2$  auf. Der erste Reduktionsprozess hängt mit der Legierungsbildung von Zn oder Ga mit Au zusammen. Der zweite Reduktionsprozess  $C_2$  ist auf die Abscheidung von Zn auf der Arbeitselektrode zurückzuführen. Im anodischen Bereich entspricht der Peak  $A_1$  der Oxidation von abgeschiedenem Zn.

Beim Wechsel des Zn-Salzes von  $ZnCl_2$  zu  $Zn(TfO)_2$  können keine Zn-Nanodrähte erhalten werden. Das CV von 0,4 M  $Zn(TfO)_2$  in  $[Py_{1,4}]TfO$  ist in Abbildung 3.22d zu sehen, wobei drei Reduktionspeaks  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  beobachtet werden können. Der Peak  $C_1$  ist auf die Bildung einer Zn-Au-Legierung zurückzuführen. Die anderen Reduktionspeaks  $C_2$  und  $C_3$  können im Zusammenhang mit der Abscheidung von Zn und der Zersetzung von  $[Py_{1,4}]^+$ -Kation stehen <sup>[144]</sup>. Die Oxidationspeaks  $A_1$  und  $A_2$  entsprechen der Oxidation des abgeschiedenen Zn und der Oxidation der Zersetzungsprodukte der IL. Enthält die IL ( $[Py_{1,4}]TfO$ ), 0,05 M  $GaCl_3$  und 0,4 M  $Zn(TfO)_2$  werden drei Reduktionspeaks  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  beobachtet (Abb. 3.22e). Die Reduktionspeaks  $C_1$  und  $C_2$  können mit einer Legierungsbildung von Ga mit Au <sup>[145]</sup> und Zn mit Au <sup>[98]</sup> zusammenhängen. Der Peak  $C_3$  kann der Abscheidung von Zn zugeordnet werden. Der Oxidationspeak  $A_2$  kann mit dem Reduktionsprozess  $C_2$  assoziiert sein und der Peak  $A_3$  korreliert mit dem Reduktionsprozess  $C_1$  zugeordnet.

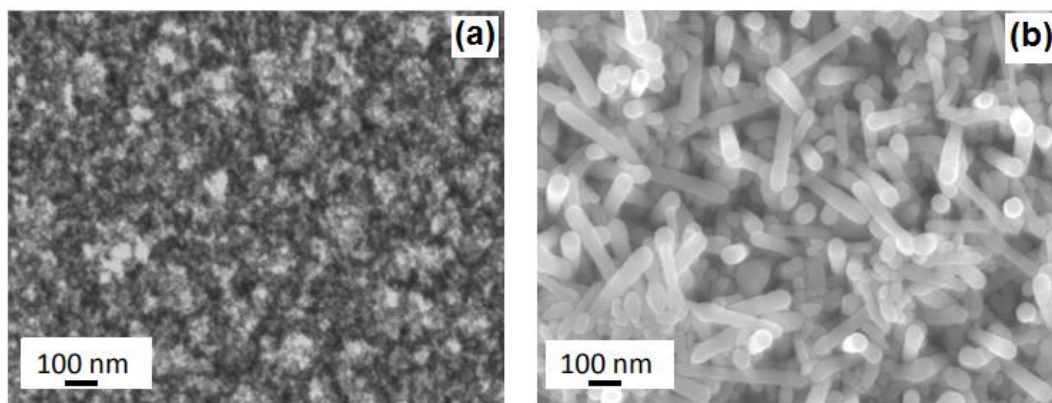


Abb. 3.23 REM-Aufnahme einer Zn-Abscheidung von 0,4 M  $ZnCl_2$  ohne (a) bzw. mit 0,05 M  $GaCl_3$  (b) in  $[Py_{1,4}]TfO$  auf Au

Abbildung 3.23 zeigt die Morphologie der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $ZnCl_2$  (a) ohne bzw. (b) mit 0,05 M  $GaCl_3$  in  $[Py_{1,4}]TfO$ . Sehr feine Nanopartikel werden mit einer Größe von 20 und 30 nm aus 0,4 M  $ZnCl_2$  in  $[Py_{1,4}]TfO$  gebildet (Abb. 3.23a). Abbildung 3.23b zeigt die Morphologie von Zn-Nanodrähten aus 0,4 M  $ZnCl_2$  mit 0,05 M  $GaCl_3$  in  $[Py_{1,4}]TfO$ . Die Länge der Nanodrähte beträgt zwischen 200 nm und 1  $\mu m$ .

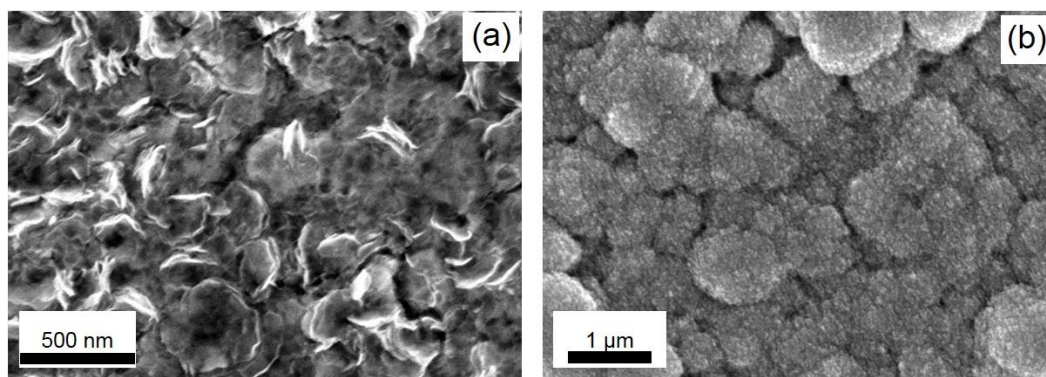


Abb. 3.24 REM-Aufnahme einer Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne (a) bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  (b) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au

Abbildung 3.24 zeigt die Morphologie der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  (a) ohne bzw. (b) mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ . Die Morphologie der Zn-Abscheidung zeigt, dass ohne  $\text{GaCl}_3$  eine nanokristalline Abscheidung von Zn erhalten wird (Abb. 3.24a). Abbildung 3.24b zeigt die Abscheidung mit  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ . Die Abscheidung besteht aus kugelförmigen Partikeln und nicht aus Nanodr ähten (Abb. 3.24b).

Ein auffälliger Unterschied besteht darin, dass bei den gleichen Experimenten mit  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  keine Nanodr ähte beobachtet wurden. Das Wachstum solcher kugelförmiger Strukturen legt nahe, dass die Abscheidung von Zn aus  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ -Komplexen mit  $\text{TfO}^-$ -Anionen erfolgt. Die Raman-Spektroskopie zeigt, dass  $[\text{Zn}(\text{TfO})_x]^{n-}$ -Komplexe aus  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  gebildet werden <sup>[81]</sup>. Daher kann man annehmen, dass der Zn-Komplex aus  $\text{ZnCl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  zu unterschiedlichen Nukleations bzw. Wachstumsprozessen führt.

#### 3.3.1.2 *In situ* AFM-Ergebnisse von $\text{ZnCl}_2$ ohne bzw. mit $\text{GaCl}_3$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

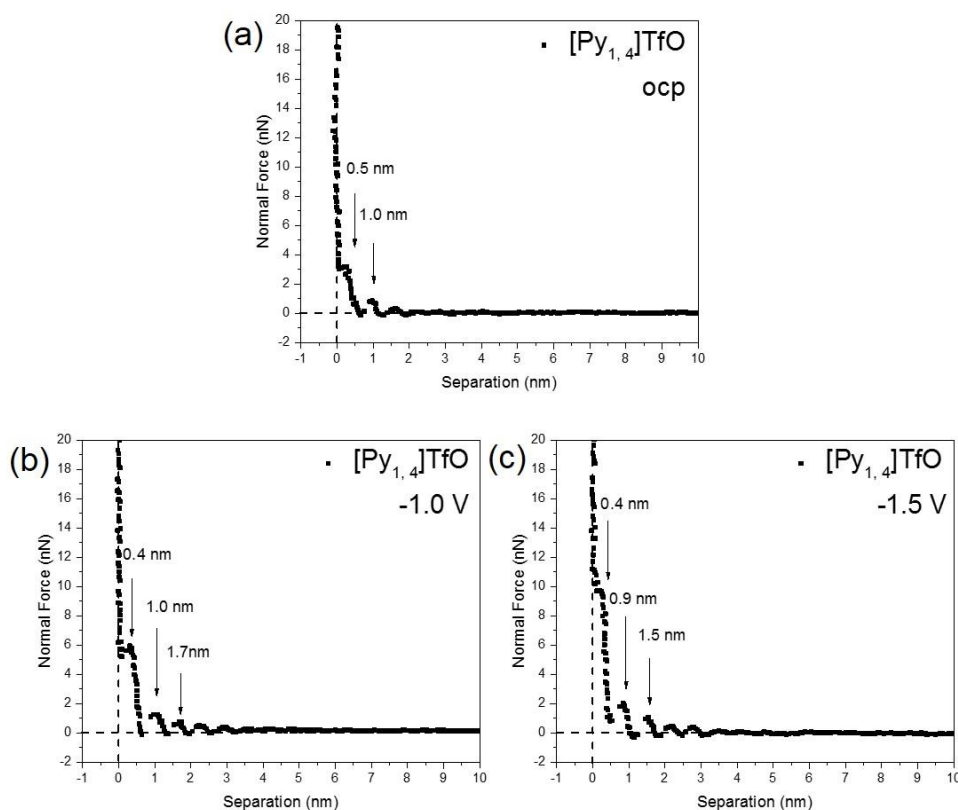


Abb. 3.25 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abbildung 3.25 zeigt die Kraft-Abstandskurven für eine Annäherung der AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche bei ocp, -1,0 V und -1,5 V in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ . Da das TfO<sup>-</sup>-Anion kleiner als das TFSI<sup>-</sup>-Anion wird in Abbildung 3.25a ein kleinerer Abstand der innersten Schicht (~0,5 nm) gezeigt. Die zweite Schicht hat ebenfalls eine Breite von ~0,5 nm. Die Breite der zweiten Schicht entspricht mehr oder weniger der Anwesenheit eines Ionenpaares. Bei Änderung des Potentials auf -1,0 V (Abb. 3.25b) sind drei Solvatationsschichten zu finden. Die innerste Schicht nimmt auf ~0,4 nm ab, was auf stärkere Adsorptionskräfte zwischen Elektrodenoberfläche und Kationen der IL-Ionenpaare zurückzuführen ist. Die zweite und die dritte Schicht weisen eine größere Dicke auf (~0,7 nm), was gut zum Vorhandensein eines Ionenpaares passen würde. Bei Änderung des Elektrodenpotentials auf -1,5 V (Abb. 3.25c) zeigt die innerste Schicht eine Dicke von ~0,4 nm, was einer noch höheren Adsorptionskraft zwischen der Elektrodenoberfläche und den Kationen im Vergleich zu -1,0 V entspricht. Die dritte Schicht besitzt eine Dicke von ~0,6 nm, was auch auf das Vorhandensein eines Ionenpaares zurückzuführen ist.

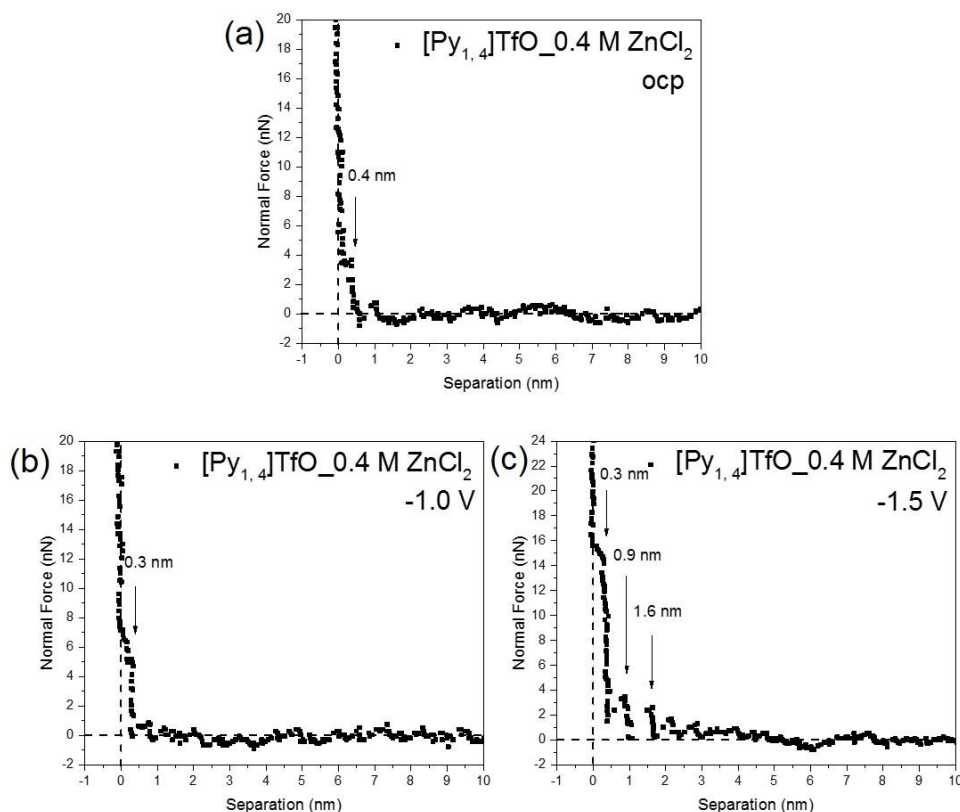


Abb. 3.26 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  bei unterschiedlichen Potentialen

Enthält die IL ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ ) 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$ , wird bei ocp (Abb. 3.26a) nur eine Doppelschicht bei  $\sim 0.4 \text{ nm}$  beobachtet. Im Vergleich zur reinen  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  in Abbildung 3.25a wird keine mehrschichtige Struktur gefunden. Die beobachtete Doppelschicht könnte daher mit der Anwesenheit von Metallkomplexen an der Grenzfläche im Zusammenhang stehen. Sie ist identisch mit den zuvor beobachteten Ergebnissen von  $\text{Zn(II)}$ -Salzen, die in ILs gelöst sind.<sup>[139]</sup> Bei Änderung des Potentials auf -1,0 V (Abb. 3.26b) ist immer noch eine Doppelschichtstruktur zu beobachten. Wenn das Potential weiter auf -1,5 V abgesenkt wird, werden jedoch drei Solvationsschichten beobachtet (Abb. 3.26c). Die Zunahme der Anzahl der Solvationsschichten deutet darauf hin, dass sich eine Zn-Au-Legierung auf der Au(111)-Oberfläche gebildet hat.

Die Topographie von Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{ZnCl}_2$  zeigt eine grobe Oberfläche (Abb. 3.27). Es bildet sich eine Legierung auf den Terrassen von Au(111). Die Zink-Gold-Legierungsbildung wurde auch für  $\text{Zn(TfO)}_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  mittels *in situ* STM beobachtet<sup>[144]</sup>. Die Bildung zusätzlicher Solvationsschichten, die in Abbildung 3.26c beobachtet



### 3. Ergebnisse und Diskussion

werden, beruht vermutlich auf der Bildung einer Legierung. Weitere Untersuchungen mit dem *in situ* STM sind erforderlich, um die Legierungsbildung in diesem System zweifelsfrei zu bestätigen.

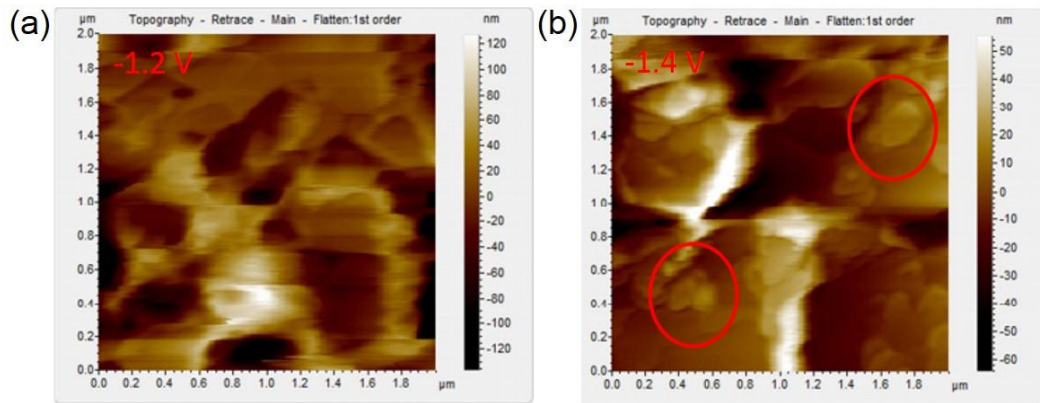


Abb. 3.27 Topographie von ZnCl<sub>2</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei (a) -1,2 V und (b) -1,4 V <sup>[142]</sup>

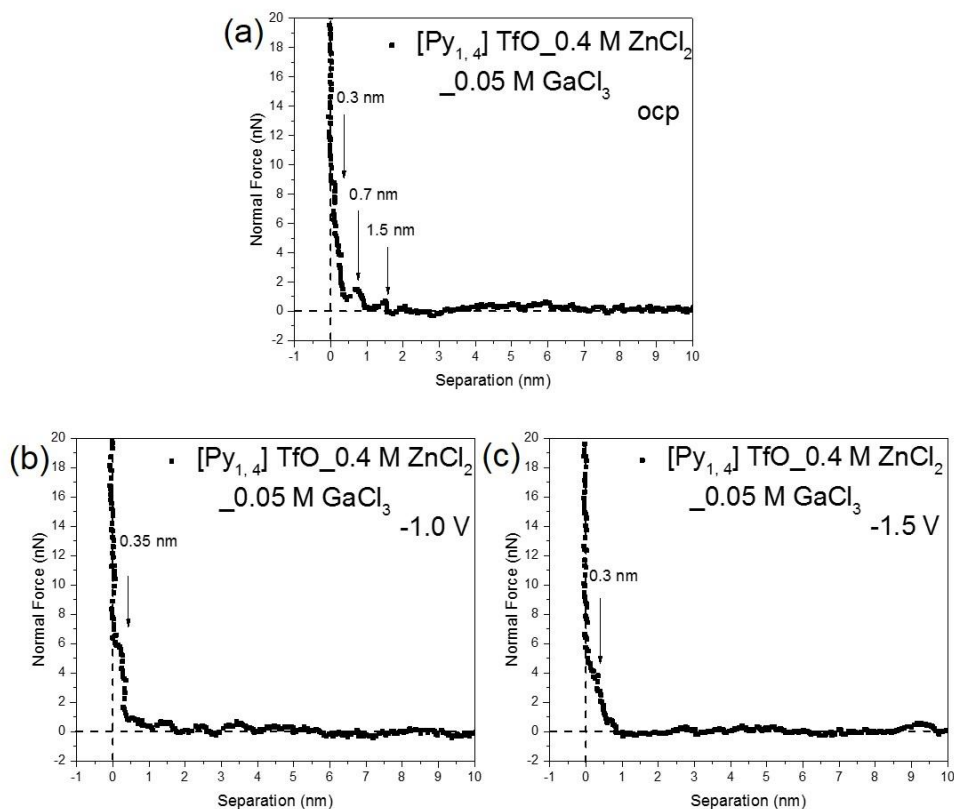


Abb. 3.27 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) von 0,4 M ZnCl<sub>2</sub> mit 0,05 M GaCl<sub>3</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei unterschiedlichen Potentialen

Enthält die IL ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) 0,4 M ZnCl<sub>2</sub> und 0,05 M GaCl<sub>3</sub> (Abb. 3.27a) werden bei ocp drei Solvatationsschichten beobachtet. Die innerste Schicht hat eine Breite von ~0,3 nm, was auf

### 3. Ergebnisse und Diskussion

die Anwesenheit von  $\text{GaCl}_3\text{-TfO}^-$ -Komplexen mit  $\text{ZnCl}_2\text{-TfO}^-$ -Komplexen zurückzuführen sein kann. Die dritte Schicht tritt bei einem Abstand von  $\sim 0,8$  nm auf, was auf das Vorhandensein eines IL-Ionenpaars zurückzuführen ist. Bei Änderung des Potentials auf  $-1,0$  V (Abb. 3.27b) und  $-1,5$  V (Abbildung 3.27c) wird nur eine Doppelschichtstruktur bei  $\sim 0,3$  nm beobachtet. Diese Doppelschichtstruktur steht im Gegensatz zur Multischichtstruktur bei  $-1,5$  V mit  $0,4$  M  $\text{ZnCl}_2$  ohne  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , die in Abbildung 3.25c zu sehen ist. Es könnte sein, dass die Veränderung der Grenzflächenstrukturen zu unterschiedlichen Wachstumsmechanismen führt.

#### 3.3.1.3 *In situ* AFM-Ergebnisse von $\text{Zn(TfO)}_2$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

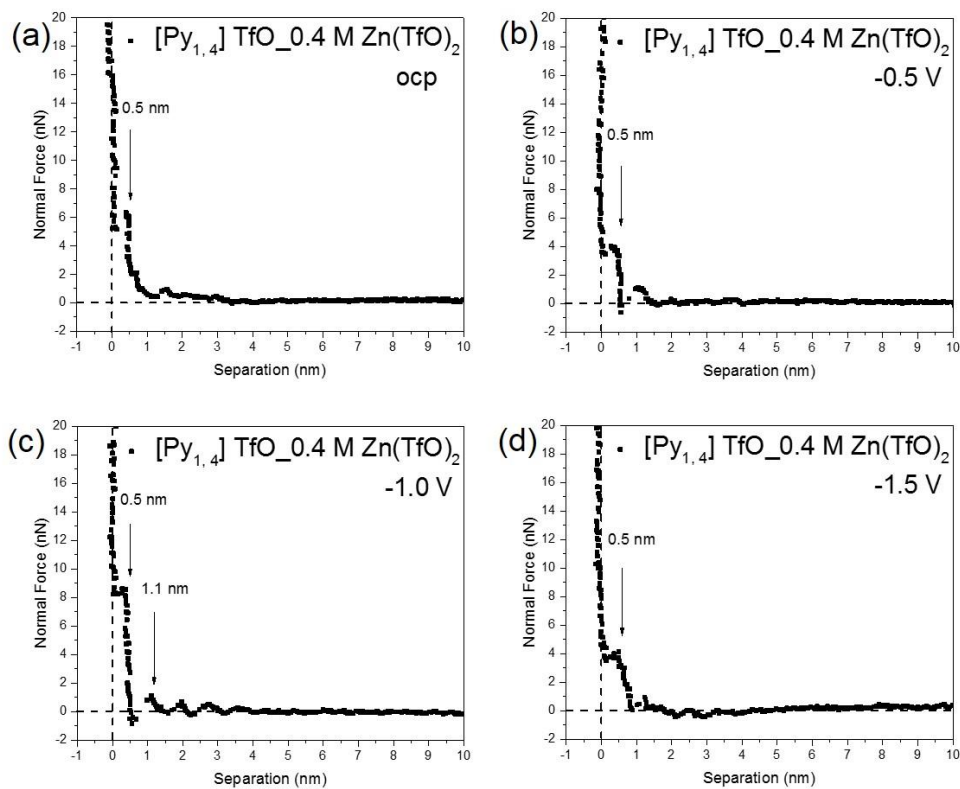


Abb. 3.29 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) von  $0,4$  M  $\text{Zn(TfO)}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei unterschiedlichen Potentialen

Beim Wechsel des Zn-Salzes von  $\text{ZnCl}_2$  zu  $\text{Zn(TfO)}_2$  können Zn-Nanodrähte nicht erhalten werden. Daher wird die Grenzflächenstruktur von  $0,4$  M  $\text{Zn(TfO)}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  untersucht. Die Kraft-Abstandskurven von  $0,4$  M  $\text{Zn(TfO)}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei verschiedenen Elektrodenpotentialen sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Eine einzelne Schicht mit einer Breite von  $\sim 0,5$  nm kann beim ocp identifiziert werden (Abb. 3.29a), was auf das Vorhandensein von  $\text{Zn-TfO}^-$ -Komplexen zurückzuführen sein könnte <sup>[81]</sup>. Bei anderen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Elektrodenpotentialen wie -0,5 und -1,0 V (Abb. 3.29b und 3.29c) werden zwei Schichten mit den Abständen von ~0,5 und ~1,1 nm von der Elektrodenoberfläche beobachtet. Diese zwei Schichten können mit der Anwesenheit von Zn-TfO<sup>-</sup>-Komplexen und IL-Ionenpaaren assoziiert sein. Außerdem wird gefunden, dass die Kraft (~8 nN), um die innerste Schicht aufzubrechen, bei -1,0 V größer ist als bei -0,5 V (~4 nN). Solch eine Zunahme der Kraft könnte mit einer stärkeren Adsorption der Spezies aufgrund des negativeren Elektrodenpotentials in Zusammenhang stehen. Bei Änderung des Potentials auf -1,5 V wird wiederum eine Doppelschichtstruktur mit einem Abstand von ~0,5 nm beobachtet (Abb. 3.29d), die in Verbindung mit Zn-TfO<sup>-</sup>-Komplexen gebracht werden kann.

Im Vergleich zu den Solvatisierungsstrukturen von ZnCl<sub>2</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO sehen sie mit Zn(TfO)<sub>2</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei allen angelegten Potentialen unterschiedlich aus. Es konnte gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Zn(II)-Komplexe in den beiden Elektrolyten bilden und somit die Schichtbreiten beeinflussen. Zum Beispiel können GaCl<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> Komplexe wie [GaCl<sub>x</sub>(TfO)<sub>y</sub>]<sup>n-</sup> und [ZnCl<sub>x</sub>(TfO)<sub>y</sub>]<sup>n-</sup> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO bilden. Die Komplexe von GaCl<sub>3</sub> in Zn(TfO)<sub>2</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO können in Form von [GaCl<sub>x</sub>(TfO)<sub>y</sub>]<sup>n-</sup> und [Zn(TfO)<sub>x</sub>]<sup>n-</sup> vorliegen. Darüber hinaus ist die Kraft, um die innersten Schichten aufzubrechen, bei -1,5 V für 0,4 M ZnCl<sub>2</sub>/[Py<sub>1,4</sub>]TfO (Abb. 3.25c) zweimal größer als für 0,4 M Zn(TfO)<sub>2</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TfO (Abb. 3.29d). Eine Veränderung der Adsorptionsstärke könnte das Wachstum der Zinkstrukturen beeinflussen.



### 3.3.2 Grenzflächenuntersuchung von $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ mit $\text{Ni}(\text{TfO})_2$

#### 3.3.2.1 Zn-Abscheidung aus $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ ohne bzw. mit $\text{Ni}(\text{TfO})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{TfO}$

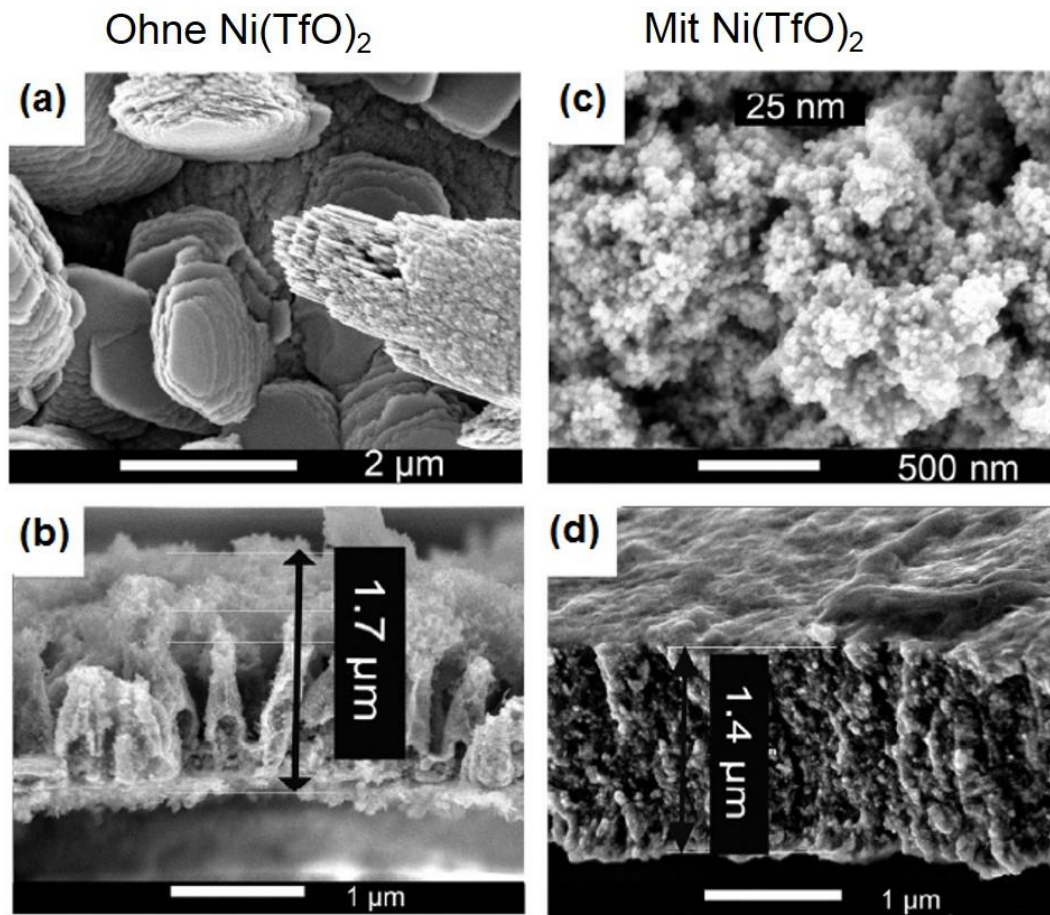


Abb. 3.30 REM-Aufnahmen der Zn-Abscheidung von 0,1 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne (a, b) bzw. mit (c, d) 0,015 M  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  auf Au <sup>[146]</sup>

Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen der abgeschiedenen Zn-Filme sind in Abbildung 3.30 dargestellt. Ohne Nickel bilden sich Stapel von hexagonal-ähnlichen Zinkplättchen (Abb. 3.30a). Der faserartige Aufbau ist in Abbildung 3.30b im Querschnitt gezeigt. Wenn die Konzentration von  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  auf 0,2 M erhöht wird, wird eine dendritische Abscheidung von Zn beobachtet <sup>[147]</sup>. In Gegenwart von Nickel werden allerdings einheitliche und klar abgegrenzte Zn-Nanokristalle mit Partikelgrößen von etwa 25 nm erhalten (Abb. 3.30c). Aus der Querschnittsansicht (Abb. 3.30d) ist ersichtlich, dass die Zn-Abscheidung dicht und kompakt ist. Zn-Abscheidung in Gegenwart von Nickel sieht schwarz aus, während in Abwesenheit von Nickel eine silbergraue Zinkabscheidung beobachtet wird.

#### 3.3.2.2 *In situ* AFM-Ergebnisse von $\text{Zn}(\text{TfO})_2$ ohne bzw. mit 0,015 M $\text{Ni}(\text{TfO})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{TfO}$

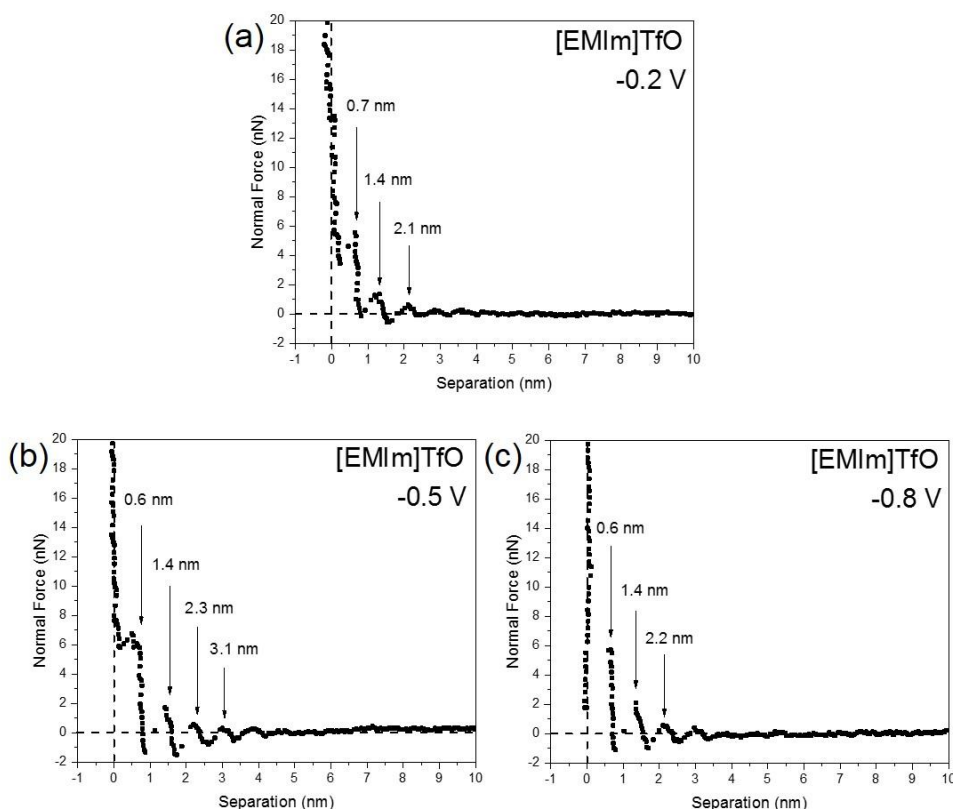


Abb. 3.31 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  bei unterschiedlichen Potentialen

Um die elektrochemischen Prozesse weiter zu verstehen, wurde ein *in situ* Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Versuch durchgeführt. Kraft-Abstandskurven aus der AFM-Untersuchung haben gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten häufig eine mehrschichtige Struktur an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche haben. Die innerste Schicht ionischer Spezies steht in direktem Kontakt mit der Elektrodenoberfläche und zeigt eine starke Ordnung. Abbildung 3.31 zeigt die Ergebnisse von reinem  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$ . Vier Stufen werden in der Kraft-Abstandskurve in reinem  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  bei -0,2 V beobachtet (Abb. 3.31a). Die notwendige Kraft, um die innere Schicht aufzubrechen, beträgt ~5 nN bei einer Dicke der Schicht von ~0,7 nm, was für das Vorhandensein von Ionenpaaren spricht. Wenn die Potentiale auf -0,5 V und -0,8 V geändert werden (Abb. 3.31b und c), zeigt die innerste Schicht in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  einen verringerten Abstand von ~0,6 nm. Möglicherweise hat sich das Ionenpaar in dieser IL eher parallel zur Oberfläche angeordnet.

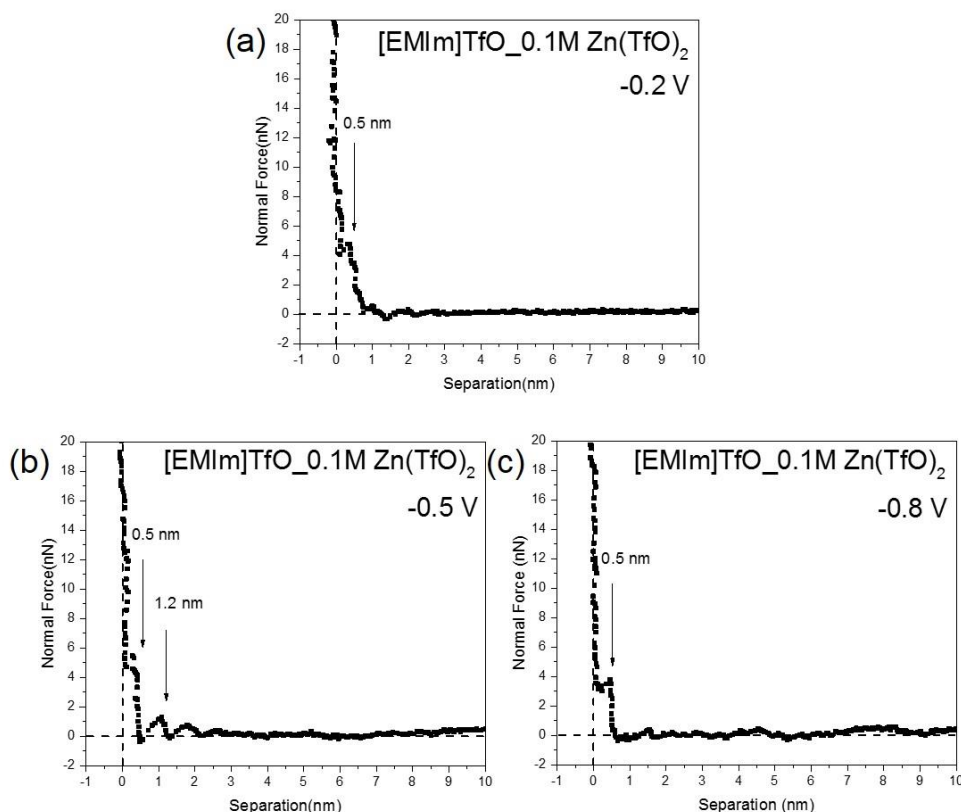


Abb. 3.32 *In situ* AFM-Ergebnisse von [EMIm]TfO mit 0,1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Die Zugabe eines Metallsalzes verändert die IL-Grenzfläche deutlich. Enthält die IL ([EMIm]TfO) 0,1 M Zn(TfO)<sub>2</sub>, wird bei -0,2 V (Abb. 3.32a) nur eine Doppelschicht beobachtet. Die Breite der innersten Schicht beträgt ~0,5 nm (Abb. 3.32a), wahrscheinlich infolge des Austausches durch Zn-Komplexe. Wenn das Potential weiter auf -0,5 V geändert wird, werden jedoch zwei Solvatationsschichten im Abstand von ~0,5 bzw. ~1,2 nm zur Elektrodenoberfläche gefunden (Abb. 3.32b). Diese zwei Schichten können mit der Anwesenheit von Zn-Komplexen und IL-Ionenpaaren assoziiert werden. Bei Änderung des Potentials auf -0,8 V wird wiederum eine Doppelschichtstruktur in einem Abstand von ~0,5 nm beobachtet (Abb. 3.32c), die mit Zn-TfO<sup>-</sup>-Komplexen in Verbindung gebracht werden kann. Darüber hinaus wird gefunden, dass die notwendige Kraft, um die innerste Schicht aufzubrechen, bei beiden Potentialen ~4-5 nN beträgt.

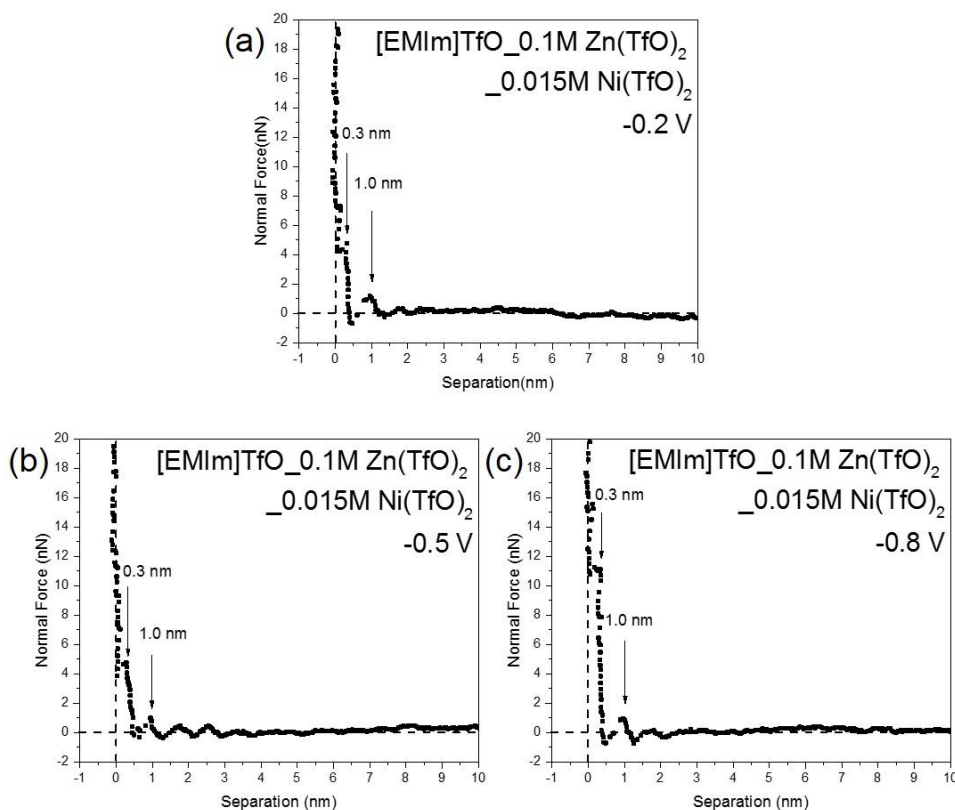


Abb. 3.33 *In situ* AFM-Ergebnisse von [EMIm]TfO mit 0,1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> und 0,015 M Ni(TfO)<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Enthält die IL ([EMIm]TfO) 0,015 M Ni(TfO)<sub>2</sub> und 0,1 M ZnCl<sub>2</sub>, werden bei -0,2V zwei Solvationsschichten beobachtet (Abb. 3.33a). In Gegenwart von 0.015 M Ni(TfO)<sub>2</sub> schrumpft die innere Schicht auf ~0,3 nm. Es zeigt sich, dass bei Vorhandensein von zwei Metall-Ionen, Ni<sup>II</sup> und Zn<sup>II</sup>, die Grenzflächenstruktur deutlich verändert wird. Wenn das Potential auf -0,5 V geändert wird (Abb. 3.33b), bleibt die Dicke jeder Schicht in Gegenwart der Zink- und Nickelsalze unverändert. Wenn das Potential weiter auf -0,8 V geändert wird, beträgt die Kraft, um die innerste Schicht in Gegenwart von Ni(TfO)<sub>2</sub> zu durchdringen, ~11 nN, was dreimal so viel ist wie ohne Ni(TfO)<sub>2</sub> (Abb. 3.33c). Die Breite der innersten Schicht bleibt bei ~0,3 nm. Für die zweite Schicht wird eine Breite von ~0,7 nm in Gegenwart von Ni(TfO)<sub>2</sub> und IL-Ionenpaaren gefunden. Die Zusammenfassung aus den obigen Analysen der AFM-Daten zeigt, dass durch die Zugabe von Zn(TfO)<sub>2</sub> die Grenzflächenstruktur deutlich geändert wird.

### 3.4. Grenzflächenuntersuchung von Halbleiterverbindungen in ILs

#### 3.4.1 Grenzflächenuntersuchung von $\text{SiCl}_4$ in unterschiedlichen ILs

Es wurde gezeigt, dass die Grenzfläche ionische Flüssigkeit/Elektrode elektrochemische Reaktionen beeinflussen kann, daher könnte die Untersuchung der Grenzfläche auch wertvolle Einblicke in die Siliziumabscheidung liefern <sup>[2]</sup>. Raman-Spektroskopie und *in situ* Rasterkraftmikroskopie wurden verwendet, um die Veränderungen in den ILs bei Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  und die Veränderungen an der Au(111)/Elektrolyt-Grenzfläche zu untersuchen. Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie wird gefunden, dass sich die elektrochemischen Prozesse bei Änderung des Anions deutlich ändern. Mit der Raman-Spektroskopie werden bei der Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  zu den ILs einige Wechselwirkungsänderungen beobachtet, die mit den verwendeten Anionen in Zusammenhang stehen. *In situ* AFM-Untersuchungen zeigen, dass bei Veränderung der Anionen und unterschiedlichen Elektrodenpotentialen in Gegenwart von  $\text{SiCl}_4$  die Grenzflächenstruktur deutlich verändert wird. Silizium lässt sich bei Raumtemperatur aus allen drei untersuchten ILs ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ ,  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ ) elektrochemisch abscheiden. Die besten Ergebnisse erhält man durch Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ .

##### 3.4.1.1 Zyklovoltammetrie von $\text{SiCl}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ , $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

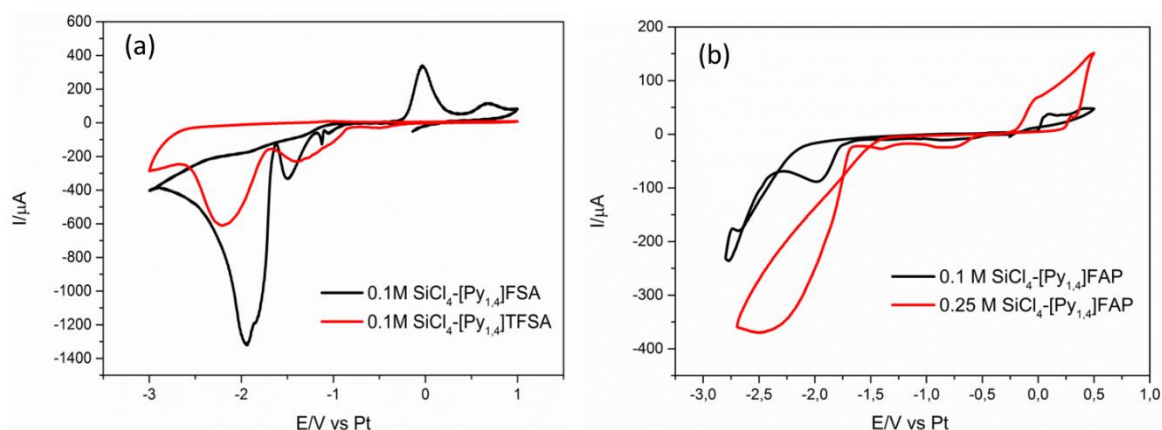


Abb. 3.34 Zyklovoltammetrie von (a) 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  (schwarze Kurve) und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve) bzw. (b) 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  (schwarze Kurve) bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  (rote Kurve) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  <sup>[148]</sup>

Abbildung 3.34a zeigt die Zyklovoltammogramme (CVs) von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  (schwarze Kurve) und in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve) auf Au. Zwei Reduktionsspitzen bei -1,4 und -2,2 V werden für 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  beobachtet. Der Peak bei -2,2 V entspricht der Abscheidung von Silizium, während der andere Peak bei -1,4 V der Bildung von  $\text{SiCl}_x$ -

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Spezies zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  zeigt das CV von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  drei Reduktionspeaks bei -1,1, -1,5 und -2,0 V (schwarze Kurve, Abb. 3.34a). Der erste Peak könnte mit der Adsorption der IL auf der Elektrode zusammenhängen. Dann folgen die Bildung von  $\text{SiCl}_x$ -Spezies bei -1,5 V und Si-Abscheidung bei -2,0 V. <sup>[149]</sup> Im Vergleich zu dem CV in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  ist der Strom in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  deutlich höher, was hauptsächlich auf die niedrigere Viskosität von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  zurückzuführen ist. Abbildung 3.34b zeigt die CVs von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  auf Au. Für 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  werden drei Reduktionspeaks beobachtet (schwarze Kurve, Abb. 3.34b). Unterhalb -2,8 V findet eine irreversible Zersetzung des  $[\text{Py}_{1,4}]^+$ -Kations statt <sup>[145]</sup>. In diesen zwei CVs sieht man hauptsächlich die Abscheidung von Si unterhalb von -2,0 V. Der Peak bei -2,65 V kann mit der Keimbildung assoziiert sein. Im anodischen Bereich wird oberhalb von +0,2 V ein Stromanstieg beobachtet. Dieser Peak kann der Oxidation von Silizium und der Goldoxidation zugeordnet werden. In Anwesenheit von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  zeigt das CV zwei breite Peaks bei -0,75 und -1,4 V (rote Kurve, Abb. 3.34b), die schwer einem bestimmten Reduktionsprozess zugeordnet werden können. Ein Anstieg des Stroms bei -1,8 V zeigt die Abscheidung von Silizium an. Im anodischen Bereich zeigt eine Erhöhung des Oxidationsstromes oberhalb von -0,25 V die Oxidation von Silizium oder Au an.

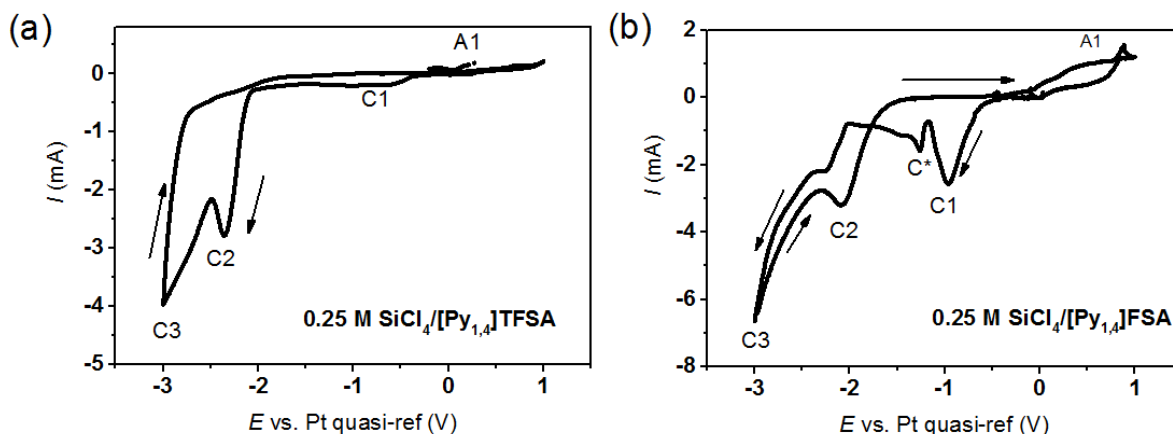


Abb. 3.35 Zyklovoltammetrie von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  <sup>[148]</sup>

Die CVs von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  sind in Abbildung 3.35a und b gezeigt. Der Reduktionsprozess C1 kann der Adsorption der IL auf der Elektrode zugeordnet werden (Abb. 3.35a). Zwei Reduktionspeaks (C2 und C3) werden in Anwesenheit von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$   $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  beobachtet (Abb. 3.35a und b). Die Reduktionsprozesse C2 bzw. C3 stehen im Zusammenhang mit der Abscheidung von Silizium bzw. der Zersetzung des  $[\text{Py}_{1,4}]^+$ -Kations. Vergleicht man das CV von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  (Abb. 3.35b) mit dem CV

von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (Abb. 3.35a), so erkennt man deutliche Unterschiede. Vier Reduktionsprozesse werden für 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  im kathodischen Bereich beobachtet (Abb. 3.35b). Der Reduktionsprozess  $\text{C}_1$  scheint mit der Reduktion von  $\text{SiCl}_4$ -IL-Spezies zu einer anderen  $\text{SiCl}_x$ -IL-Spezies in Zusammenhang zu stehen. Darüber hinaus haben die Reduktionsprozesse  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  eine ähnliche Stromstärke. Der Reduktionsprozess  $\text{C}^*$  kann mit einem Oberflächenreduktionsprozess oder der Bildung einer  $\text{SiCl}_x$ -IL-Spezies assoziiert sein.

#### 3.4.1.2 Raman-Spektren von $\text{SiCl}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ , $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

Raman-Spektroskopie wurde mit 0,1 M bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in verschiedenen ILs ergänzend durchgeführt. Abbildung 3.36 zeigt die Raman-Spektren der beiden ionischen Flüssigkeiten und ihrer jeweiligen Lösungen mit 0,1 und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$ . Die Raman-Spektren von reinem  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  mit der Zugabe von 0,1 und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  sind in Abbildung 3.36a dargestellt. Einige Änderungen der  $\text{SO}_2\text{F}$ -Schwingungspeak sind nach Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  zu der IL deutlich zu erkennen <sup>[150]</sup>. In den Raman-Spektren treten die deutlichsten Änderungen zwischen 700 und 800  $\text{cm}^{-1}$  auf (Abb. 3.36b), die der CF-Biegungsschwingung von  $\text{FSA}^-$  zugeschrieben werden können. Die Spektren in Abbildung 3.36b zeigen, dass in Anwesenheit von  $\text{SiCl}_4$  in der IL eine Abnahme des Peaks bei 729  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, der auf die Wechselwirkung von  $\text{SiCl}_4$  mit dem  $\text{FSA}^-$ -Anion zurückzuführen ist. Allerdings gibt es keine Änderung der CF-Biegungsschwingung bei Erhöhung der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration (rote und blaue Kurve, Abb. 3.36b). Abbildung 3.36c zeigt die Raman-Spektren von 0,1 M und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . Anders als in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  werden fast keine Änderungen der Raman-Spektren zwischen 200 und 600  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Außerdem treten auch im Bereich der CF-Biegungsschwingung keine Änderungen auf (Abb. 3.36d).



### 3. Ergebnisse und Diskussion

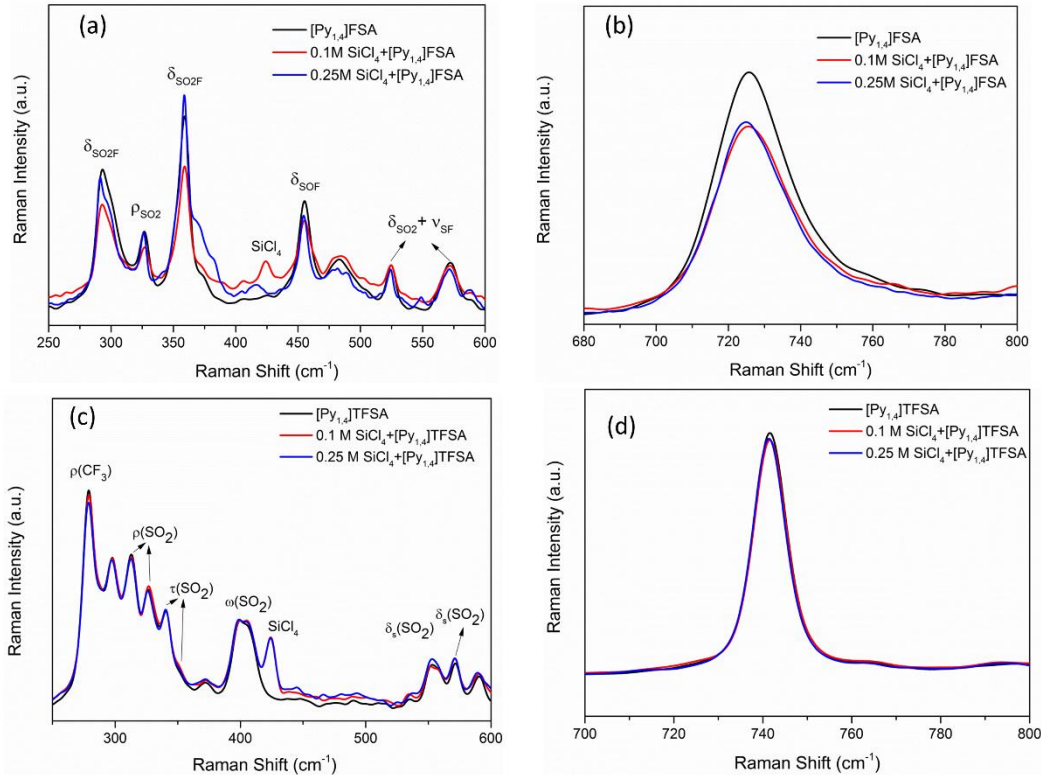


Abb. 3.36 Raman-Spektren der reinen ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  bzw.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und in Anwesenheit von 0,1 M bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  <sup>[148]</sup>

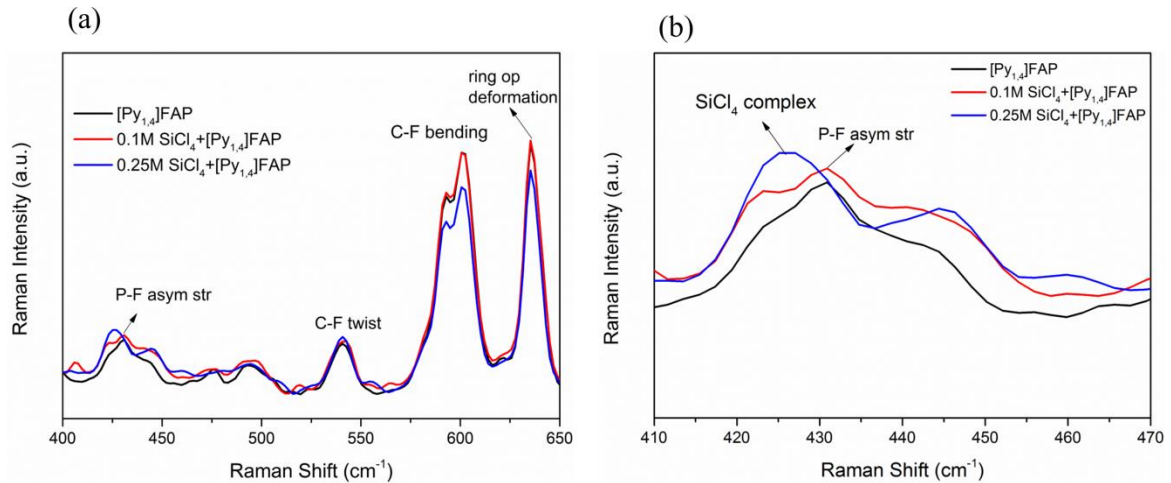


Abb. 3.37 Raman-Spektren der reinen  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  und mit 0,1 M bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  <sup>[148]</sup>

Die Raman-Spektren von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  sind in Abbildung 3.37a dargestellt. Es ist deutlich, dass sich nur in Anwesenheit von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  die CF-Biegesschwingung geändert hat. Das heißt, dass eine Wechselwirkung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{FAP}^-$  existiert. Dies wird ebenfalls durch die Raman-Spektren zwischen 410 und 470  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt (Abb. 3.37b). In Anwesenheit von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  treten zwei Peaks bei 374 und 431  $\text{cm}^{-1}$  wegen der asymmetrischen  $\text{SiCl}_4$ - bzw. PF-Dehnungsschwingung auf <sup>[151]</sup>.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Beträgt die Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  0,25 M, wird nur ein Peak bei  $425\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Solche Veränderungen legen entweder eine mögliche Bildung neuer Spezies oder eine stärkere Wechselwirkung zwischen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{FAP}^-$  nahe.

Abbildung 3.36 und 3.37 zeigen deutlich, dass es  $\text{SiCl}_4$  anscheinend zu einer Reaktion von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  kommt, während für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  keine deutlichen Veränderungen beobachtet werden können. Bei einer höheren  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration kommt es zu Änderungen in Spektren von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  während bei  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  keine großen Veränderungen auftreten.

#### 3.4.1.3 *In situ* AFM-Ergebnisse von $\text{SiCl}_4$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ , $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ und $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

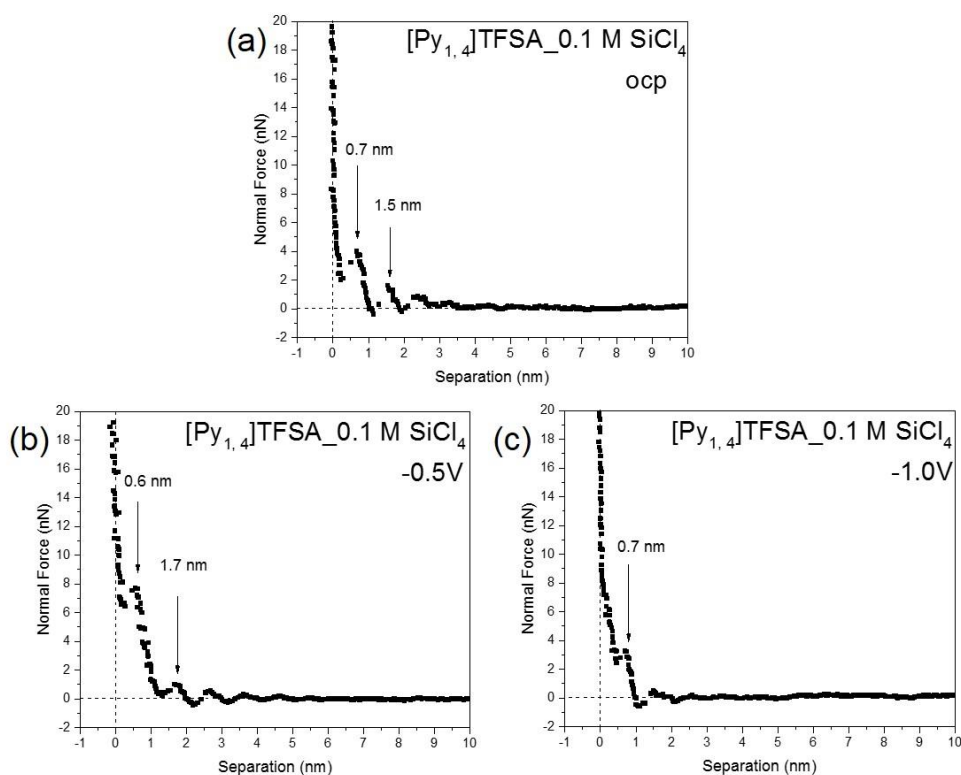


Abb. 3.38 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Der Einfluss der Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  auf die Grenzfläche IL/Au(111) wurde mittels *in situ* AFM untersucht. Abbildung 3.38 zeigt die Kraft-Abstandskurven von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  und 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  bei unterschiedlichen Potentialen. Wird der AFM-Cantilever an die Au(111)-Oberfläche angelehnt, werden beim ocp oberhalb von 5 nm keine Kräfte detektiert. Unterhalb von 5 nm werden zwei Schichten bei  $\sim 0,7$  und  $\sim 1,5$  nm beobachtet (Abb. 3.38a). Die Schichtstruktur von reinem  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf Au(111) zeigt mindestens vier diskrete

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Solvatationsschichten bei ocp. Im Vergleich zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$  werden nur zwei Solvatationsschichten in Gegenwart von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$  bei ocp beobachtet. Das bedeutet, dass sich die Grenzflächenstruktur aufgrund der Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  verändert. Die innerste Schicht zeigt einen Abstand von  $\sim 0,7$  nm, was mit dem Vorhandensein eines Ionenpaars der ionischen Flüssigkeit übereinstimmt <sup>[66]</sup>. Die zweite Schicht zeigt einen Abstand von  $\sim 0,8$  nm zur ersten Schicht, was auch IL-Ionenpaaren entspricht. Bei Änderung des Potentials auf  $-0,5$  V (Abb. 3.38b) werden wieder zwei Solvatationsschichten bei  $\sim 0,6$  und  $\sim 1,7$  nm beobachtet. Die Abnahme der Breite der innersten Schicht kann mit einem leichten Anstieg der Adsorptionskraft zwischen dem Ionenpaar und der  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche erklärt werden. Sie führt auch zu einem deutlichen Kraftanstieg auf etwa 8 nN, um die innerste Schicht zu durchdringen, im Vergleich zu  $\sim 4$  nN bei ocp. Danach wird das Potential auf  $-1,0$  V erhöht (Abb. 3.38c), und es wird nur eine Doppelschicht mit einem Abstand von  $\sim 0,7$  nm beobachtet, was wiederum auf die Anwesenheit von IL-Ionenpaaren zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den Ergebnissen von reinem  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  auf  $\text{Au}(111)$  <sup>[152]</sup> wird bei Vorhandensein von  $\text{SiCl}_4$  die Grenzflächenstruktur in dieser ionischen Flüssigkeit beeinflusst. Anhand der Raman-Spektren wird keine deutliche Wechselwirkung von  $\text{SiCl}_4$  mit dem  $\text{TFSA}^-$ -Anion beobachtet. Daher scheint es, dass die ionische Flüssigkeit die Grenzflächenstruktur dominiert.

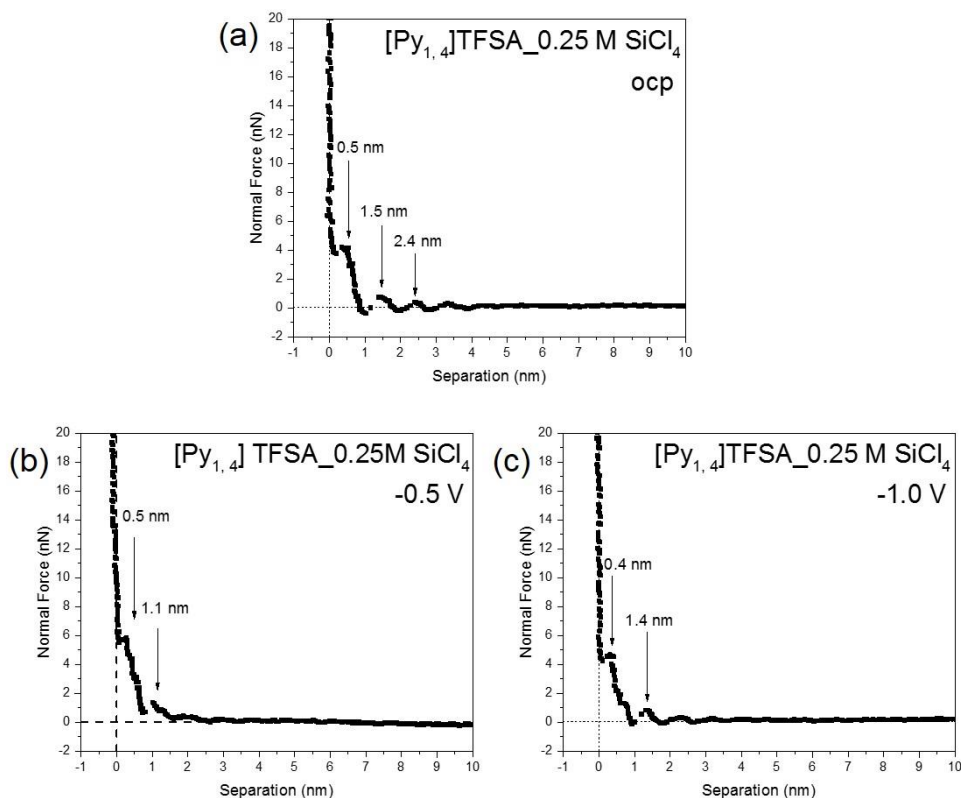


Abb. 3.39 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit 0,25 M SiCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Bei Erhöhung der Konzentration von SiCl<sub>4</sub> auf 0,25 M kann eine Änderung der Grenzflächenstruktur bei ocp beobachtet werden (Abb. 3.39a). Die innerste Schicht zeigt einen Abstand von ~0,5 nm, wobei die zweite und die dritte Schicht eine Breite von ~0,9 nm aufweisen. Es kann gut sein, dass SiCl<sub>4</sub>-Spezies in der innersten Schicht vorhanden sind. Die zweite und dritte Schicht besteht hauptsächlich aus IL-Ionenpaaren. Bei der Änderung des Potentials auf -0,5 V (Abb. 3.39b) werden nur zwei Solvationsschichten beobachtet. Im Vergleich zu ocp zeigt sich keine Änderung der innersten Schicht, während die zweite Schicht in einem Abstand von 0,6 nm zur ersten Schicht auftritt. Das bedeutet, dass die SiCl<sub>4</sub>-Spezies auch bei negativen Potentialen die Schichten beeinflussen. Bei -1,0 V (Abb. 3.39c) wird eine leichte Abnahme der Dicke der innersten Schicht auf ~0,4 nm beobachtet. Dies kann mit einer stärkeren Adsorption der SiCl<sub>4</sub>-Spezies zusammenhängen. Die zweite Schicht tritt bei einem Abstand von ~1,4 nm auf, was für das Vorhandensein von Ionenpaaren entspricht. Zusammenfassend kann man sagen, dass SiCl<sub>4</sub> einen merklichen Einfluss auf die Solvationsstruktur von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA hat.

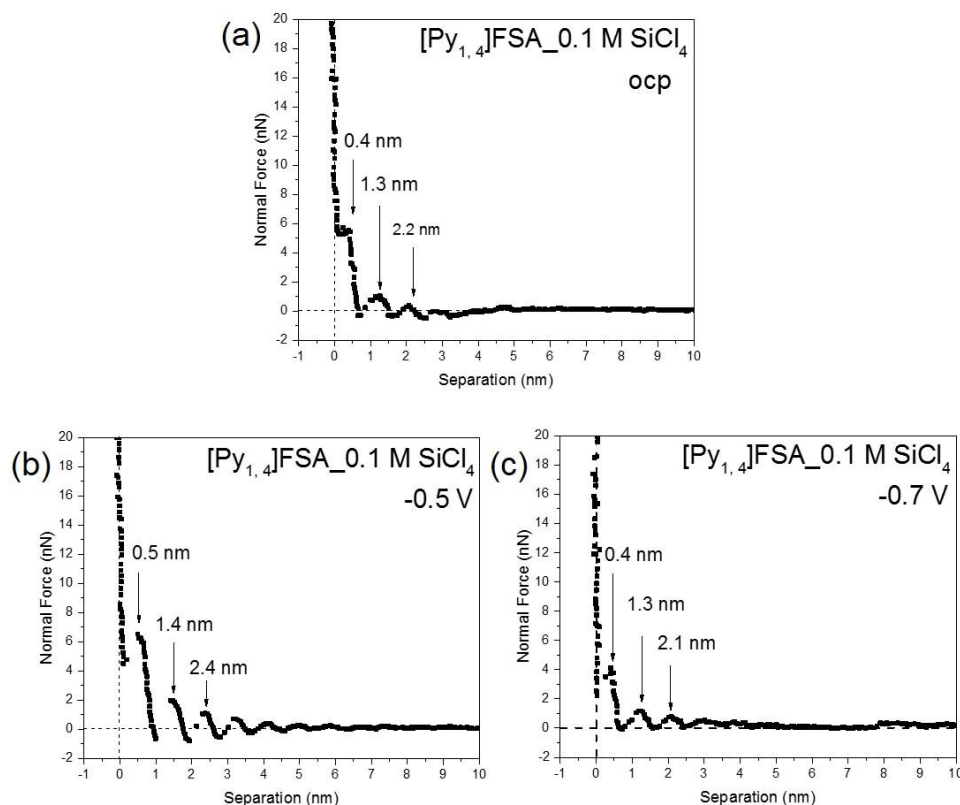


Abb. 3.40 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Die Kraft-Abstandskurven von 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Bei der Änderung des Anions von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  sind Veränderungen in der Grenzflächen-Nanostruktur deutlich zu erkennen. Drei Solvatationsschichten werden für 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  bei ocp beobachtet (Abb. 3.40a). Die innerste Schicht weist eine Dicke von  $\sim 0,4$  nm auf, was mit  $\text{SiCl}_4$ - $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$ -Spezies erklärt werden kann. Die zweite Schicht hat eine Dicke von etwa 0,9 nm, entsprechend der Dimension von IL-Ionenpaaren. Bei einem Potential von  $-0,5$  V erhöht sich die Anzahl der Solvatationsschichten auf vier (Abb. 3.40b). Dies steht im Gegensatz zu früheren Beobachtungen in Gegenwart von Metallsalzen <sup>[150, 152]</sup>. Die Dicke der innersten Schicht hat von  $\sim 0,4$  nm bei ocp auf  $\sim 0,5$  nm bei  $-0,5$  V zugenommen. Daher kann man vermuten, dass eine Änderung der Orientierung der adsorbierten Spezies stattgefunden hat. Bei einem angelegten Potential von  $-0,7$  V (Abb. 3.40c) werden drei Grenzflächenschichten mit der innersten Schicht von  $\sim 0,4$  nm beobachtet. Die folgenden zwei Schichten sind jeweils  $\sim 0,8$  nm dick. Daher kann man  $\text{SiCl}_4$ -IL-Spezies in der ersten Schicht annehmen. IL-Ionenpaare können in den nachfolgenden Schichten vorhanden sein.

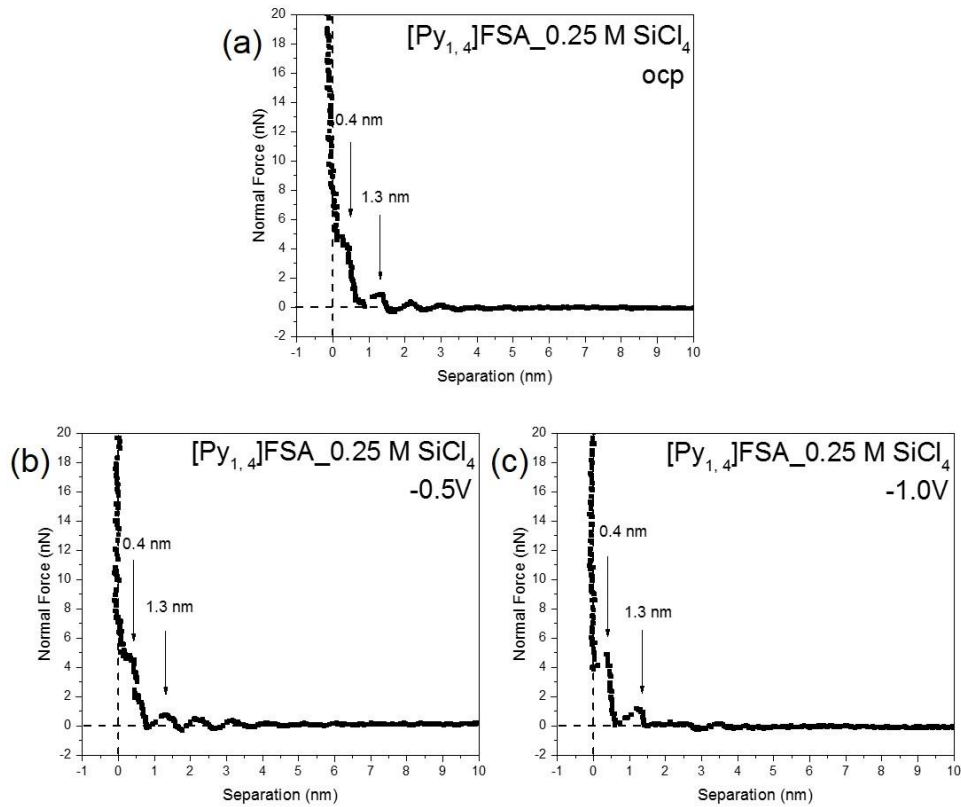


Abb. 3.41 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FSA mit 0,25 M SiCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Bei Erhöhung der Konzentration von SiCl<sub>4</sub> auf 0,25 M treten zwei Solvationsschichten (Abb. 3.41a) mit einer Breite von jeweils ~0,4 und ~0,9 nm auf, wie sie auch für 0,1 M SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]FSA beobachtet wurden (Abb. 3.40a). Mit der Änderung des Potentials auf -0,5 V (Abb. 3.41b) bzw. -1,0 V (Abb. 3.41c) werden fast keine Veränderungen an der Grenzfläche beobachtet. Das heißt, dass die Ionenanordnung der SiCl<sub>4</sub>-IL-Spezies wenig durch das Elektrodenpotential beeinflusst wird.

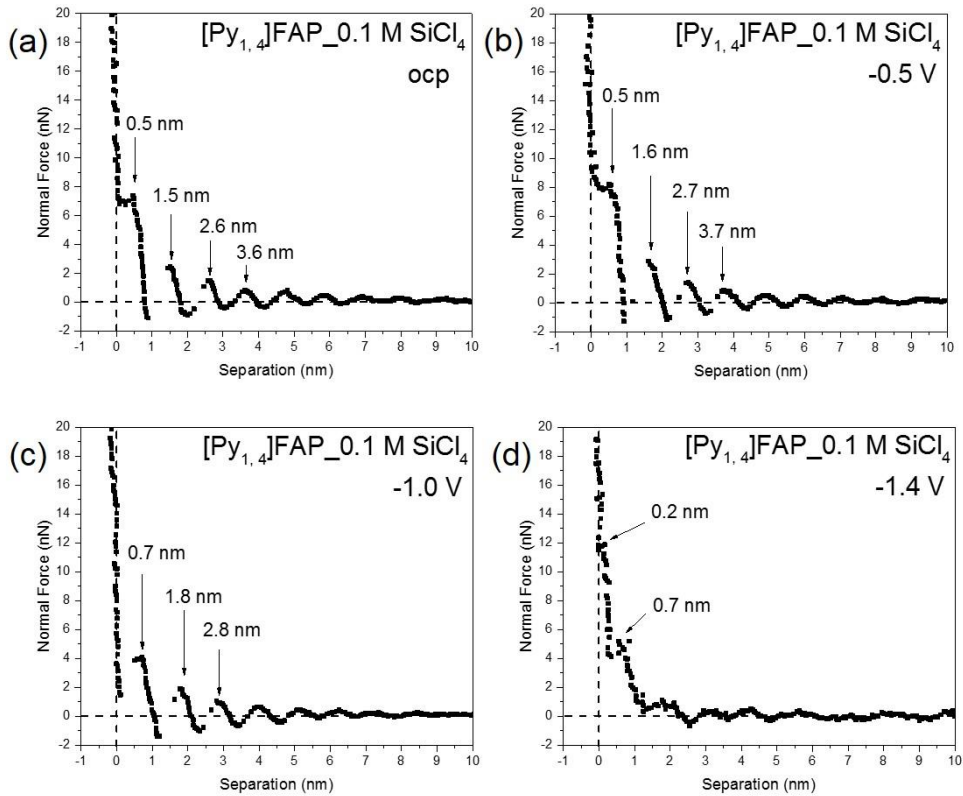


Abb. 3.42 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FAP mit 0,1 M SiCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abbildung 3.42 zeigt die Grenzflächenstrukturen von 0,1 M SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]FAP. Bei ocp werden vier Solvationsschichten bei ~0,5, ~1,5, ~2,6 und ~3,6 nm (Abb. 4.42a) von der Elektrodenoberfläche entfernt beobachtet. Die Grenzflächen-Nanostruktur von Au(111)/[Py<sub>1,4</sub>]FAP wurde beschrieben, wobei die Dicke der innersten Schicht ~0,3 nm betrug, was auf das Vorhandensein des [Py<sub>1,4</sub>]<sup>+</sup>-Kations zurückgeführt wird<sup>[80, 112]</sup>. Hier wird im Fall von 0,1 M SiCl<sub>4</sub>/[Py<sub>1,4</sub>]FAP eine leichte Zunahme der Dicke der innersten Schicht beobachtet. Die zweite Schicht weist eine Dicke von ~1,0 nm auf, was auch auf das Vorhandensein von SiCl<sub>4</sub>/[Py<sub>1,4</sub>]FAP-Spezies hinweist. Bei Änderung des Potentials auf -0,5 V werden vier Solvationsschichten beobachtet (Abb. 3.42b), wobei die Schichten einen jeweiligen Abstand von ~0,5, ~1,6, ~2,7 und ~3,7 nm zeigen. Diese leichte Zunahme des Schichtenabstandes kann auf eine Umorientierung der SiCl<sub>4</sub>-[Py<sub>1,4</sub>]FAP-Spezies zurückzuführen sein. Bei Änderung des Elektrodenpotentials von -1,0 V zu -1,4 V wird eine Abnahme der Dicke der Solvationsschichten beobachtet. Bei -1,4 V (Abb. 3.42d) werden nur zwei Schichten bei ~0,2 und ~0,7 nm gefunden. Die Abnahme der Dicke der innersten Schicht kann mit der Anwesenheit von SiCl<sub>4</sub>-Spezies an der Au(111)-Oberfläche korreliert werden.

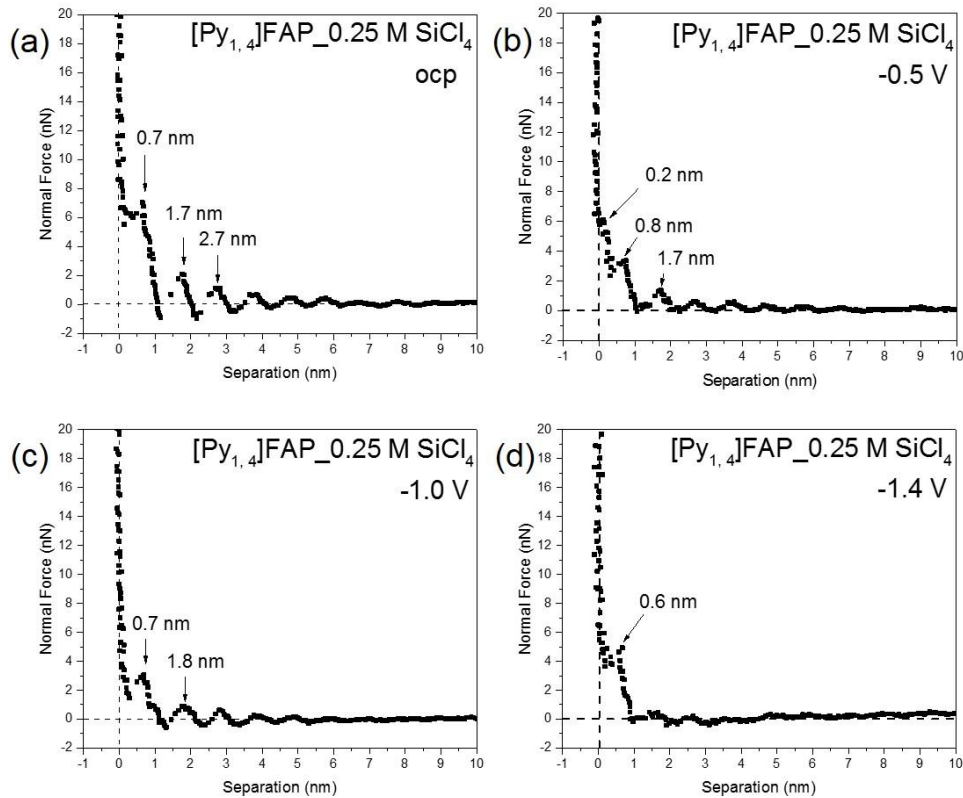


Abb. 3.43 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FAP mit 0,25 M SiCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Wenn die Konzentration von SiCl<sub>4</sub> auf 0,25 M erhöht wird, beobachtet man bei ocp drei Schichten (Abb. 3.43a) in einem Abstand zur Elektrodenoberfläche von ~0,7, ~1,7 und ~2,7 nm. Im Vergleich zur Lösung von 0,1 M SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]FAP wird in Anwesenheit von 0,25 M SiCl<sub>4</sub> ein breiterer innerster Schichtabstand von ~0,7 nm beobachtet. Dies weist auf die Anwesenheit von SiCl<sub>4</sub>-[Py<sub>1,4</sub>]FAP-Spezies an der Grenzfläche hin, was sich auf die Breite der Schichten auswirkt. Die Raman-Spektroskopie (Abb. 3.37) zeigt, dass sich die Volumenphasen-Struktur mit 0,25 M SiCl<sub>4</sub> verändert. Die zweite, dritte und vierte Stufe treten im Abstand von jeweils ~1,0 nm auf, was auf die Anwesenheit von SiCl<sub>4</sub>-[Py<sub>1,4</sub>]FAP-Spezies hinweist. Bei -0,5 V werden drei Solvatationsschichten beobachtet (Abb. 3.43b). Die innerste Schicht und die zweite Schicht zeigen Dicken von jeweils ~0,2 und ~0,6 nm. Die Abnahme der Dicke von der innersten Schicht kann mit einer Änderung der Orientierung der Spezies an der Elektrodenoberfläche zusammenhängen. Danach werden zwei Solvatationsschichten bei -1,0 V (Abb. 3.43c) mit Abständen von ~0,7 und ~1,8 nm beobachtet. Die Änderung der innersten Schicht kann mit der Umlagerung oder Umlagerung der SiCl<sub>4</sub>-[Py<sub>1,4</sub>]FAP-Spezies an der Grenzfläche zusammenhängen. Bei weiterer Änderung des Potentials auf -1,4



### 3. Ergebnisse und Diskussion

V (Abb. 3.43d) tritt nur eine Schicht bei  $\sim 0,6$  nm auf. Diese Änderung kann mit der Anwesenheit von  $\text{SiCl}_4\text{-FAP}^-$ -Spezies vor der Abscheidung von Si zusammenhängen. Bei noch negativeren Potentialen werden die Kraft-Abstandskurven wegen der beginnender Si-Abscheidung verzerrt.

#### 3.4.1.4 Änderung der Morphologie der Si-Abscheidung

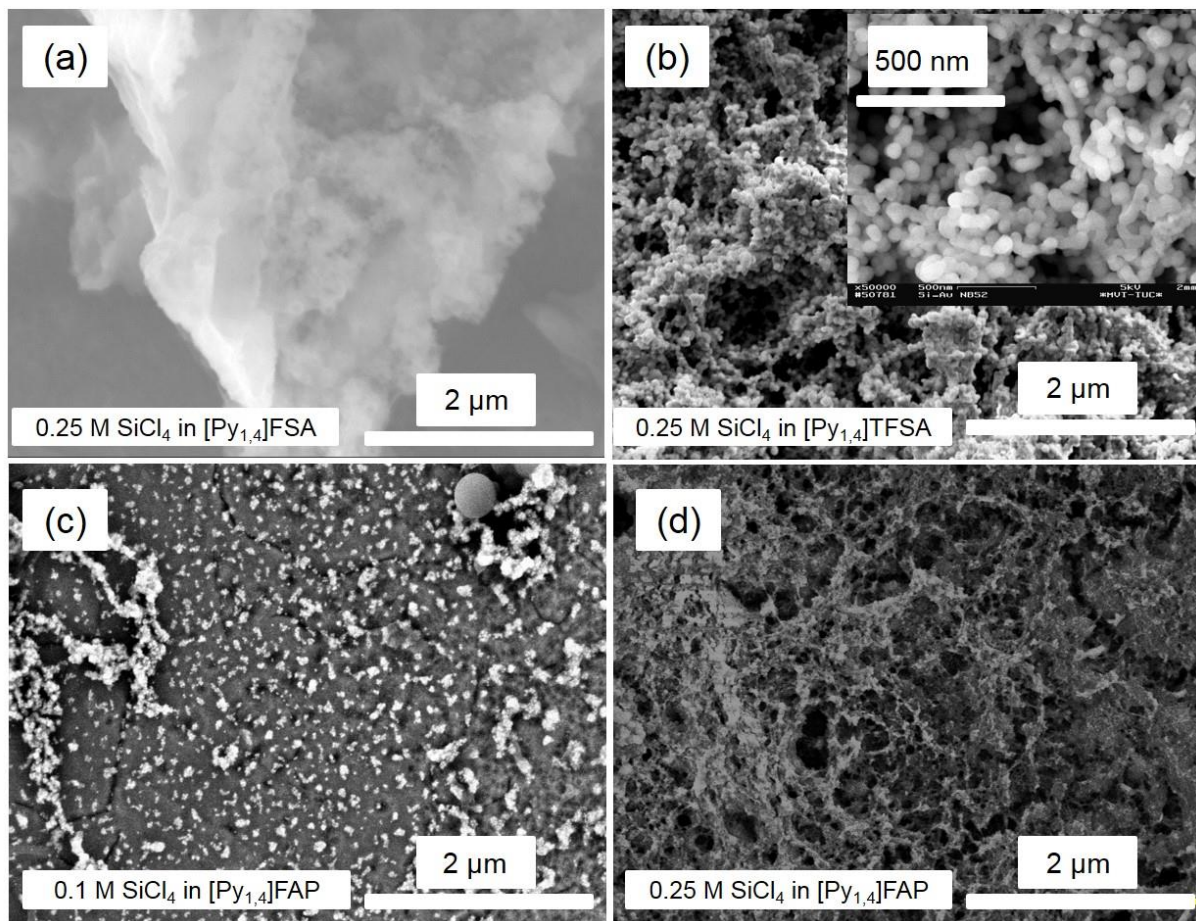


Abb. 3.44 REM-Aufnahmen von Si-Abscheidungen aus unterschiedlichen ILs

Um den Einfluss des IL-Anions auf die Morphologie von Si-Abscheidungen zu bewerten, wurden Abscheidungen aus unterschiedlichen Elektrolyten durchgeführt. Abbildung 3.44a und b zeigen jeweils bei  $-2,4$  V abgeschiedenes Silizium aus  $0,25$  M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  bzw.  $0,25$  M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . Eine agglomerierte und inhomogene Si-Abscheidung wird aus  $0,25$  M  $\text{SiCl}_4/[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  erhalten (Abb. 3.44a). Si-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa  $50$  nm bilden eine relativ homogene Abscheidung aus  $0,25$  M  $\text{SiCl}_4/[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (Abb. 3.44b). Mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  und einer  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration von  $0,1$  M werden dagegen auf der Au-Oberfläche kleine Si-Inseln gefunden (Abbildung 3.44c). Aber



### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

bei Erhöhung der Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  auf 0,25 M wird eine poröse Si-Struktur gebildet (Abb. 3.44d).

Aus den elektrochemischen Experimenten kann man schließen, dass Silizium aus 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und aus 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  abgeschieden werden kann. Die elektrochemische Abscheidung von Si aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  ist offenbar kompliziert, deswegen wurden nur dünne Si-Schichten mit eingeschlossener ionischer Flüssigkeit erhalten. Darüber hinaus wurden auch ziemlich dünne Si-Filme aus 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  erhalten, was mit dem Einfluss der Solvationsstruktur an der  $\text{Au}(111)/[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ -Grenzfläche erklärt werden kann. Diese Experimente zeigen, dass das Anion der ionischen Flüssigkeit und die Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  die Struktur der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche vor dem Abscheidungspotential deutlich beeinflussen. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die unterschiedlichen Grenzflächenstrukturen einen Einfluss auf die Morphologie der Abscheidung haben.

#### 3.4.2 Grenzflächenuntersuchung von $\text{GaCl}_3$ in ILs

Es wurde gefunden, dass  $\text{GaCl}_3$  mit den Anionen ionische Flüssigkeiten Komplexe der Art  $[\text{GaCl}_3\text{A}]^-$  und  $[\text{GaCl}_2\text{A}_2]^-$  in der Lösung bilden kann (A bedeutet Anion:  $\text{TfO}^-$ ,  $\text{TFSA}^-$  und  $\text{FSA}^-$ )<sup>[153]</sup>. Die Frage stellt sich, wie diese Spezies die Grenzflächenschichten verändern können.

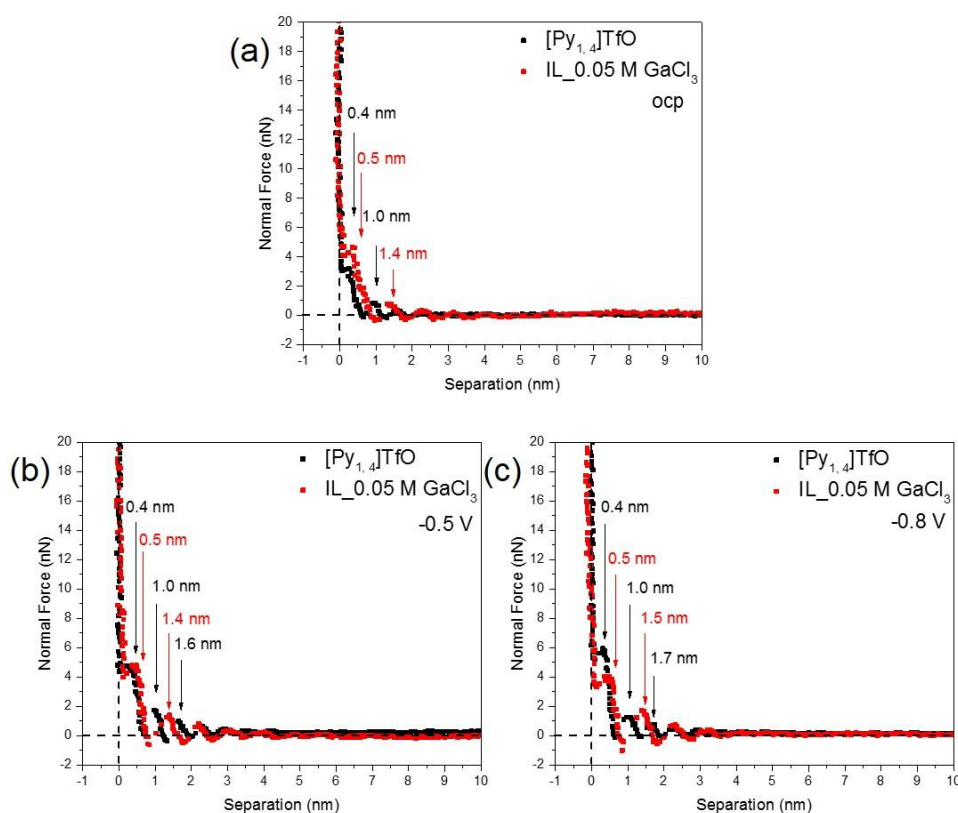


Abb. 3.45 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abbildung 3.45 zeigt die AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  bei ocp, -0,5 V und -0,8 V. Bei ocp werden zwei Schichten mit einer Dicke der innersten Schicht von ~0,5 nm beobachtet (schwarze Kurve, Abb. 3.45a). Die zweite Schicht tritt in einem Abstand von ~0,5 nm zur innersten Schicht auf. Die Dicke der zweiten Schicht entspricht mehr oder weniger der Anwesenheit eines Ionenpaares. Bei Änderung des Potentials auf -0,5 V und -0,8 V (schwarze Kurve, Abb. 3.45b und c) sind drei Solvationsschichten zu finden. Die innerste Schicht beträgt nur noch ~0,4 nm, was auf stärkere Adsorptionskräfte zwischen Elektrodenoberfläche und Kationen der IL-Ionenpaare zurückzuführen ist. Die zweite und die dritte Schicht treten in einer Entfernung zur jeweils

### 3. Ergebnisse und Diskussion

vorherigen von  $\sim 0,6$  nm auf, was mit dem Vorhandensein eines Ionenpaars zusammenhängt. In Anwesenheit von  $0,05$  M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  ändert sich die Grenzfläche, und es werden zwei oder drei Schichten beobachtet (rote Kurve, Abb. 3.45). Die Dicke jeder Schicht hat zugenommen. Die innerste Schicht tritt bei einem Abstand von  $\sim 0,5$  nm auf, was mit IL-Ionenpaaren mit  $\text{GaCl}_3$  in Zusammenhang gebracht werden kann. Die zweite Schicht hat eine Breite von  $\sim 0,9$  nm, was auf die Gegenwart von  $\text{GaCl}_3/[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Spezies schließen lässt. Diese leichte Zunahme des Schichtabstandes kann auf eine Umorientierung der  $\text{GaCl}_3/[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ -Spezies zurückzuführen sein.

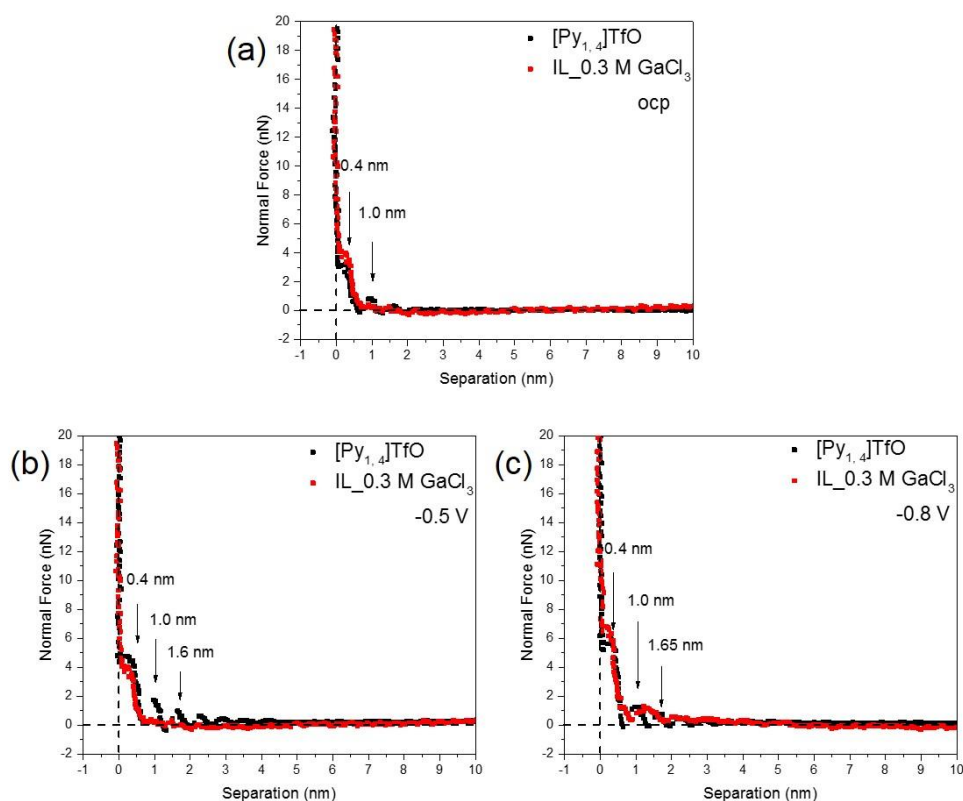


Abb. 3.46 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $0,3$  M  $\text{GaCl}_3$  bei unterschiedlichen Potentialen

Bei Erhöhung der Konzentration von  $\text{GaCl}_3$  auf  $0,3$  M kann eine Änderung der Grenzflächenstruktur bei ocp beobachtet werden (rote Kurve, Abb. 3.46a). Die innerste Schicht zeigt einen Abstand von  $\sim 0,4$  nm. Daher könnte ein  $[\text{GaCl}_x\text{TfO}_y]^-$ -Komplex in der innersten Schicht vorhanden sein. Bei der Änderung des Potentials auf  $-0,8$  V (rote Kurve, Abb. 3.46c) werden nur zwei Solvatationsschichten beobachtet. Im Vergleich zu ocp zeigt sich keine Änderung der innersten Schicht, während die zweite Schicht bei einem Abstand von  $\sim 0,8$  nm auftritt. Das bedeutet, dass  $[\text{GaCl}_x\text{TfO}_y]^-$ -Komplexe auch bei negativen Potentialen die Schichten

### 3. Ergebnisse und Diskussion

beeinflussen. Außerdem adsorbiert die elektroaktive Spezies in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei  $-0,8\text{ V}$  stärker als bei ocp an die Elektrodenoberfläche, wobei eine Kraft von  $\sim 7\text{ nN}$  benötigt wird, um die innerste Schicht aufzubrechen.

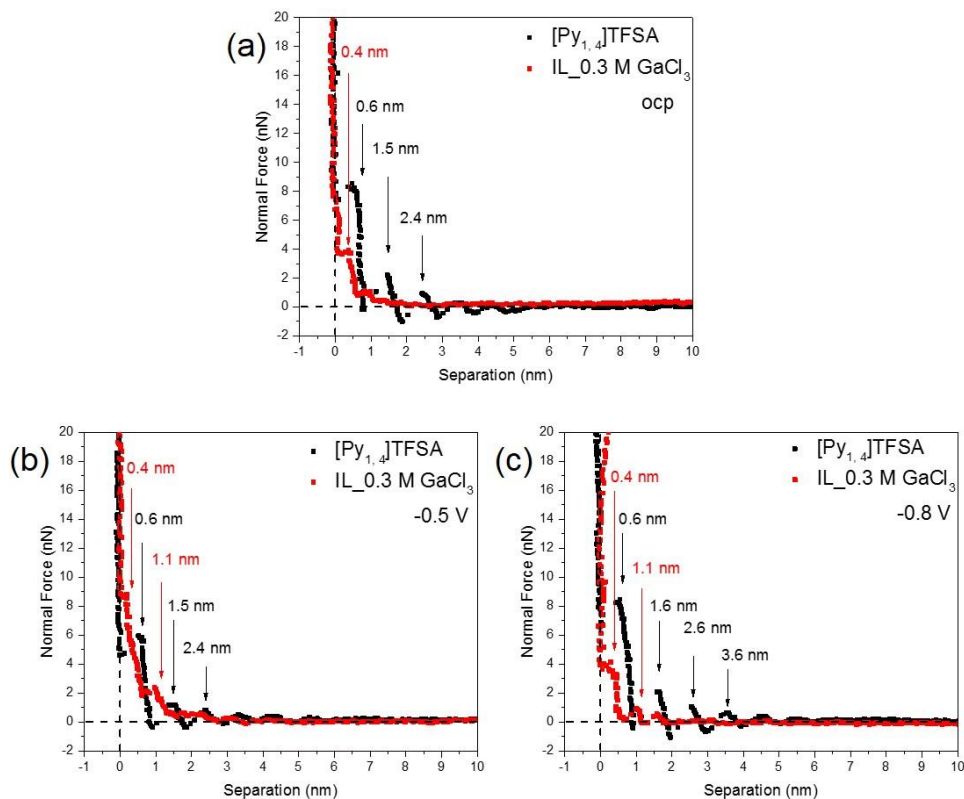


Abb. 3.47 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $0,3\text{ M GaCl}_3$  bei unterschiedlichen Potentialen

Die Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (schwarze Kurve) und von  $0,3\text{ M GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve) bei ocp,  $-0,5\text{ V}$  und  $-0,8\text{ V}$  sind in Abbildung 3.47 dargestellt. Bei ocp zeigt  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  drei Schichten. Die erste Schicht kann bei  $\sim 0,6\text{ nm}$  detektiert werden, gefolgt von einer zweiten und dritten Schicht mit einer Dicke von jeweils bei  $\sim 0,8$  und  $\sim 0,9\text{ nm}$ , was einem  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  Ionenpaar entspricht (schwarze Kurve, Abb. 3.47a). Bei Änderung des Potentials auf  $-0,5\text{ V}$  und  $-0,8\text{ V}$  (schwarze Kurve, Abb. 3.47b und c) sind drei bzw. sogar vier Solvationsschichten zu finden. Die innersten Schichten treten beide im Abstand von  $\sim 0,6\text{ nm}$  auf, was auf IL-Ionenpaare zurückzuführen ist. Die folgenden Schichten weisen jeweils eine Dicke von  $\sim 0,9\text{ nm}$  auf, was gut zum Vorhandensein eines Ionenpaars passt. Die Anwesenheit von  $\text{GaCl}_3$  verändert die IL-Grenzfläche deutlich. Bei  $-0,2\text{ V}$  (rote Kurve, Abb. 3.47a) wird nur eine Doppelschicht beobachtet. Die Breite der innersten Schicht beträgt  $\sim 0,4\text{ nm}$ , wahrscheinlich infolge des Austausches der Ionenpaare durch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

GaCl<sub>3</sub>-IL-Spezies. Wenn das Potential weiter auf -0,5 V und -0,8 V verändert wird, werden jedoch zwei Solvatationsschichten im Abstand von ~0,4 und ~1,1 nm gefunden (rote Kurve, Abb. 3.47b und c). Diese zwei Schichten können mit der Anwesenheit von Ga-IL-Spezies und IL-Ionenpaaren zusammenhängen.

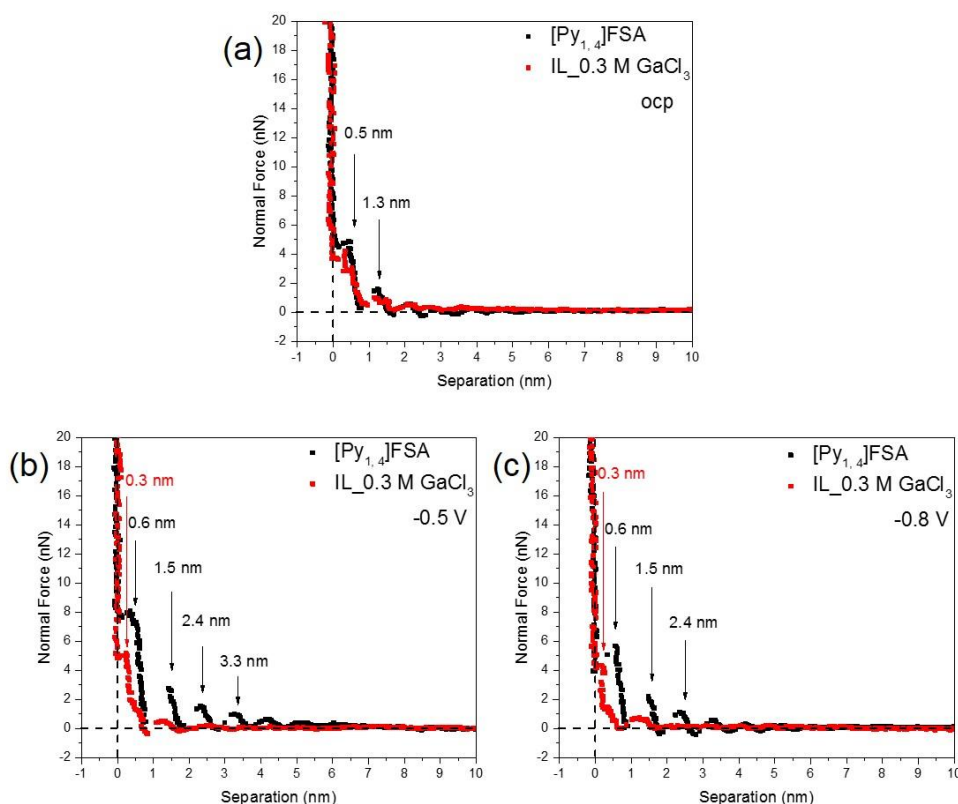


Abb. 3.48 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FSA mit 0,3 M GaCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Im Fall von [Py<sub>1,4</sub>]FSA verändert die Anwesenheit von GaCl<sub>3</sub> die Grenzflächen-Nanostrukturen drastisch. Bei den angelegten Elektrodenpotentialen liegen in der reinen IL mehrere Grenzflächenschichten vor. Bei ocp zeigen die ILs ein ähnliches Grenzflächenverhalten wie [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Au(111) mit zwei Schichten (schwarze Kurve, Abb. 3.48a). In Anwesenheit von GaCl<sub>3</sub> gibt es fast keine Veränderung der IL-Grenzfläche (rote Kurve, Abb. 3.48a). Wenn das Potential weiter auf -0,5 V und -0,8 V verändert wird, verändert sich die Grenzflächenstruktur mit 0,3 M GaCl<sub>3</sub> deutlich. Bei -0,5 V und -0,8 V werden drei oder vier Schichten in reiner IL beobachtet (schwarze Kurve, Abb. 3.48b und c). Die Dicke der innersten Schicht beträgt ~0,6 nm. Die folgenden Schichten haben eine Dicke von ~0,9 nm, was der Anwesenheit von IL-Ionenpaaren entspricht. Bei der Zugabe von 0,3 M

### 3. Ergebnisse und Diskussion

$\text{GaCl}_3$  zur IL wird bei -0,5 V und -0,8 V nur eine Doppelschicht beobachtet (rote Kurve, Abb. 3.48b und c). Für beide Elektrodenpotentiale beträgt der Abstand der innersten Schicht etwa 0,3 nm, was dem Durchmesser der anionischen Spezies von Ga entspricht.

Die hier vorgestellten *in situ* AFM-Messungen haben gezeigt, dass die Struktur der Grenzfläche  $\text{GaCl}_3$ -IL/Elektrode für die verwendeten ILs variiert und dass das Anion der IL einen starken Einfluss auf die Grenzflächen-Nanostruktur hat. Außerdem kann die Anwesenheit von 0,3 M  $\text{GaCl}_3$  die Grenzflächen-Nanostruktur zerstören.

#### 3.4.3 Grenzflächenuntersuchung von $\text{GeCl}_4$ und $\text{GeBr}_4$ in ILs

In der vorliegenden Arbeit wurde auch Ge aus 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  bzw.  $\text{GeBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  oder  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  abgeschieden. Die ablaufenden Reaktionen wurden mittels Zyklovoltammetrie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert.

##### 3.4.3.1 CV und REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen

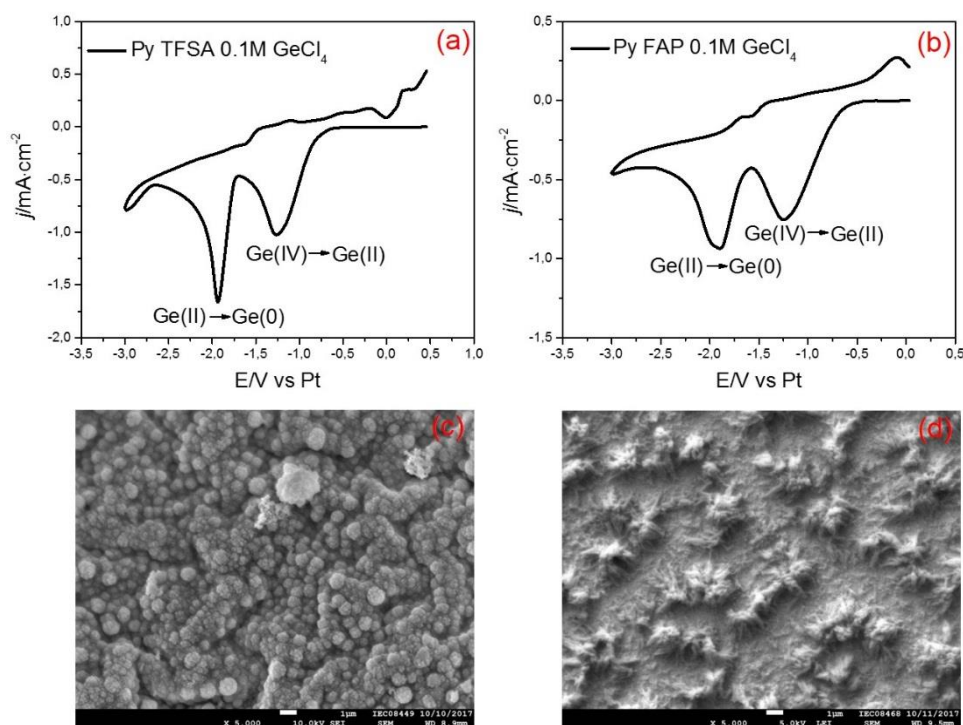


Abb. 3.49 CV von 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  in (a)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und (b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  auf Au. REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen aus (c)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und (d)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

Abbildung 3.49 zeigt Zyklovoltammogramme und REM-Aufnahmen von 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (Abb. 3.49a) bzw.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  (Abb. 3.49b) bei RT. In  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (Abb. 3.49a) tritt der erste Reduktionspeak bei -1,28 V (gegen eine Pt-Referenzelektrode) auf, was der Reduktion von  $\text{Ge(IV)}$  zu  $\text{Ge(II)}$  entspricht. Bei -1,9 V findet die Volumenabscheidung von

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Ge statt, und bei -3,0 V beginnt die Zersetzung des organischen Kations. In  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  werden zwei breite Reduktionspeaks gefunden (Abb. 3.49b). Der erste Reduktionspeak bei -1,25 V entspricht der Reduktion von Ge(IV) zu Ge(II). Der zweite Peak bei ungefähr -1,9 V korreliert mit der Abscheidung von elementarem Germanium. Darüber hinaus wird beobachtet, dass der Reduktionspeak von Ge(II) zu Ge(0) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  eine höhere Stromdichte als in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  aufweist. Nach potentiostatischer Abscheidung bei -1,9 V für 1 h wurden schwarze Abscheidungen in beiden ILs beobachtet. Die REM-Aufnahmen der Abscheidungen sind in Abbildung 3.49c und d gezeigt. In  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  werden Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 500 nm beobachtet, die aus kleineren Ge-Nanopartikeln von 50-100 nm Größe bestehen. Auf der anderen Seite findet man in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  eine dünne scheinbar kristalline Ge-Abscheidung. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Anion der IL die Morphologie von Ge-Abscheidungen beeinflusst.

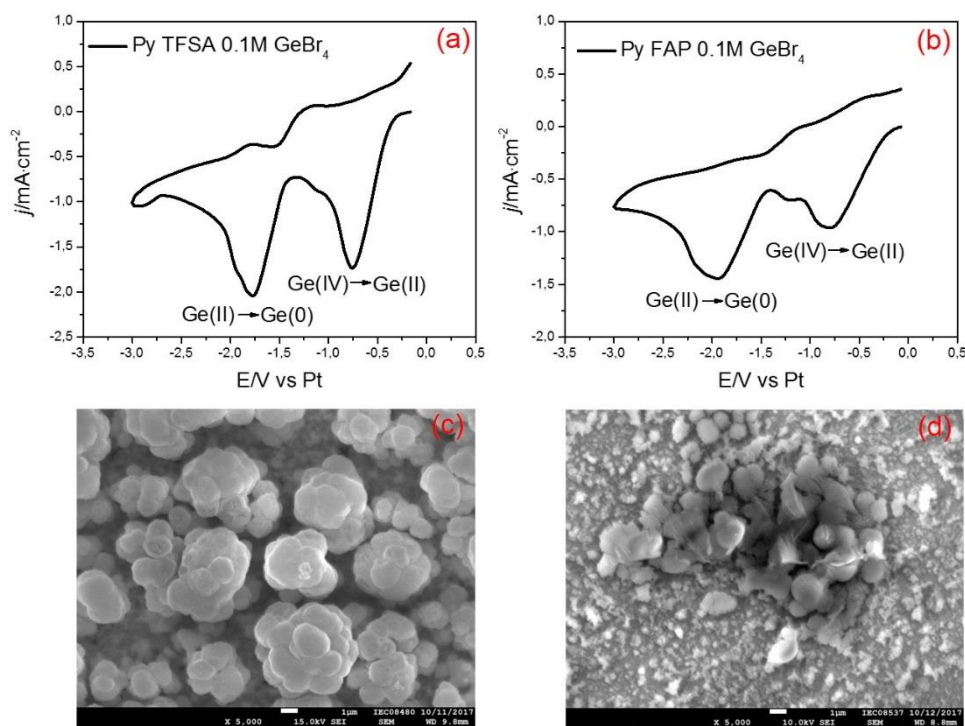


Abb. 3.50 CV von 0,1 M  $\text{GeBr}_4$  in (a)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und (b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  auf Au. REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen aus (c)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und (d)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

Ge-Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  mit 0,1 M  $\text{GeBr}_4$  sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Zwei schmale kathodische Peaks treten bei -0,75 V und -1,75 V auf (Abb. 3.50a). Der erste Reduktionspeak entspricht dem Reduktionsprozess von Ge(IV) zu Ge(II) und der zweite der Reduktion von Ge(II) zu Ge(0), was eine schwarze Abscheidung ergibt. In



### 3. Ergebnisse und Diskussion

[Py<sub>1,4</sub>]FAP mit 0,1 M GeBr<sub>4</sub> werden zwei breite Reduktionspeaks gefunden (Abb. 3.50b). Jedoch wird bei -1,1 V in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und -1,2 V in [Py<sub>1,4</sub>]FAP keine Schulter gefunden. Die Schulter wird im Falle der elektrochemische Germaniumabscheidung aus GeCl<sub>4</sub> nicht beobachtet und könnte auf eine Unterpotentialabscheidung zurückzuführen sein. Aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSA werden Ge-Agglomerate beobachtet (Abb. 3.50c), die deutlich größer sind als bei der Ge-Abscheidung aus GeCl<sub>4</sub> sind. Die Agglomerate bestehen aus größeren Ge-Nanopartikeln im Bereich von 1-1,5  $\mu\text{m}$ .

#### 3.4.3.2 *In situ* AFM-Ergebnisse von GeCl<sub>4</sub>/GeBr<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und [Py<sub>1,4</sub>]FAP

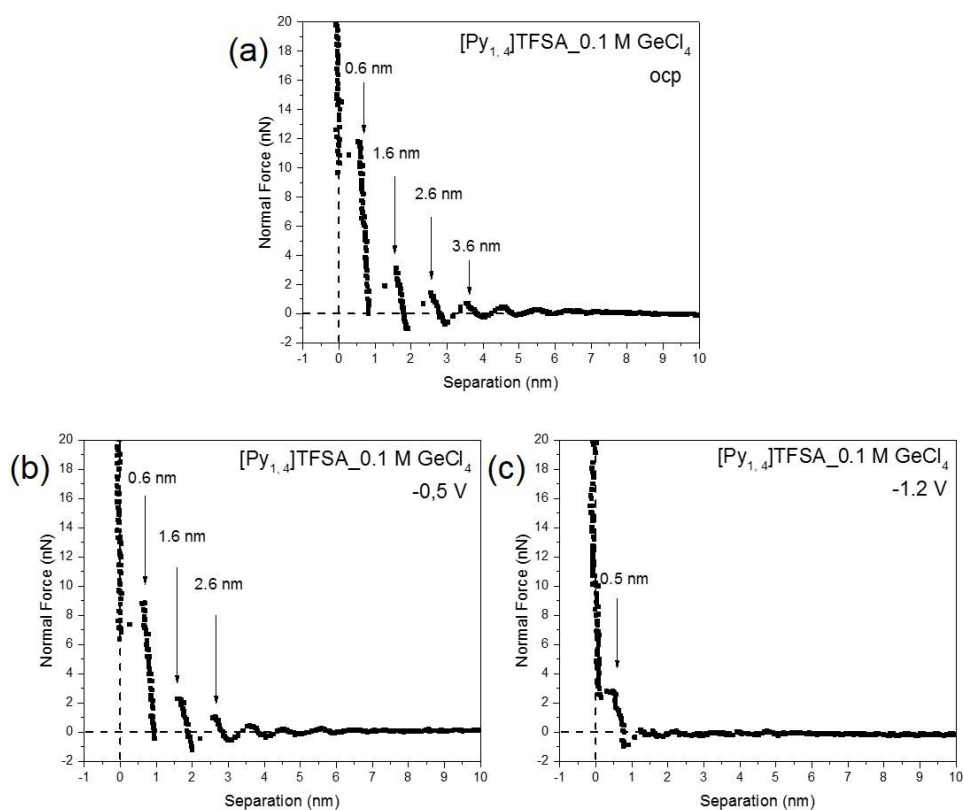


Abb. 3.51 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit 0,1 M GeCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Um die Grenzflächenstrukturen von GeCl<sub>4</sub> und GeBr<sub>4</sub> in ILs besser zu verstehen, wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 3.51 zeigt die Kraft-Abstandskurven von 0,1 M GeCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA. Bei der Annäherung der AFM-Spitze an die Au(111)-Oberfläche, werden bei ocp vier Schichten bei ~0,6, ~1,6, ~2,6 und ~3,6 nm beobachtet (Abb. 3.51a). Im Vergleich zu [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Au(111) werden auch in Gegenwart von 0,1 M GeCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA auf Au(111) bei ocp vier Solvatationsschichten beobachtet. Das bedeutet, dass



### 3. Ergebnisse und Diskussion

die Grenzflächenstruktur durch  $\text{GeCl}_4$  fast nicht verändert wird. Die innerste Schicht zeigt einen Abstand von  $\sim 0,6$  nm, was mit dem Vorhandensein eines Ionenpaares und  $\text{GeCl}_4$  übereinstimmt. Die zweite Schicht zeigt eine Dicke von  $\sim 1,0$  nm, was auch der Dimension eines IL-Ionenpaares mit  $\text{GeCl}_4$  entspricht. Bei Änderung des Potentials auf  $-0,5$  V (Abb. 3.51b) wird fast keine Änderung im Vergleich zu ocp (Abb. 3.51a) gefunden. Die kleine Abnahme der Stärke der innersten Schicht kann mit einer Änderung der Wechselwirkung zwischen  $\text{GeCl}_4$  und Ionenpaar an der Au(111)-Oberfläche in Verbindung gebracht werden. Bei  $-1,2$  V (Abb. 3.51c) wird nur noch eine Schicht mit einer Dicke von  $\sim 0,5$  nm beobachtet. Diese Änderung kann mit der Anwesenheit der  $\text{GeCl}_4$ -Spezies an der Grenzfläche unmittelbar vor der Abscheidung von Ge zusammenhängen. Bei noch negativeren Potentialen werden die Kraft-Abstandskurven aufgrund der nun beginnenden Ge-Abscheidung verzerrt und sind kaum noch auswertbar.

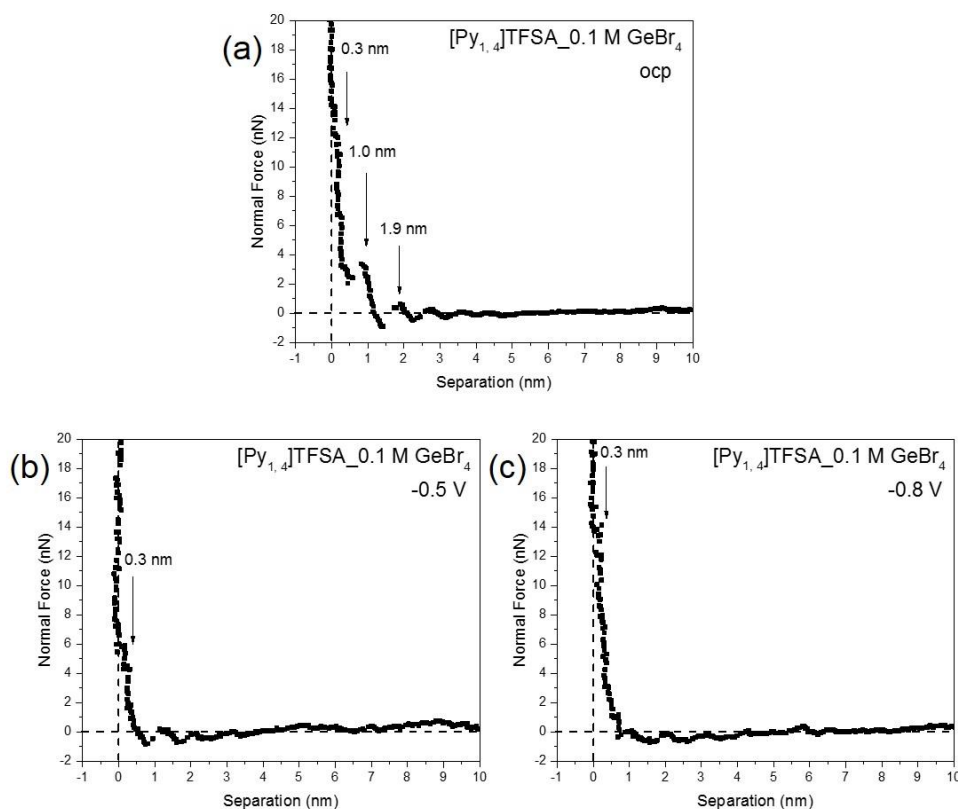


Abb. 3.52 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit  $0,1$  M  $\text{GeBr}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Bei Änderung der Germanium-Verbindung von  $\text{GeCl}_4$  zu  $\text{GeBr}_4$  kann eine andere Grenzflächenstruktur bei ocp in Abbildung 3.52a beobachtet werden. Die innerste Schicht

### 3. Ergebnisse und Diskussion

zeigt einen Dicke von  $\sim 0,3$  nm, wobei die zweite und die dritte Schicht bei einer jeweiligen Dicke von je  $\sim 0,8$  nm auftreten. Es kann gut sein, dass die  $\text{GeBr}_4$ -Spezies in der innersten Schicht vorhanden sind. Die zweite und dritte Schicht bestehen hauptsächlich aus IL-Ionenpaaren. Bei Änderung des Potentials auf  $-0,5$  V (Abb. 3.52b) wird nur noch eine Solvatationsschicht beobachtet. Im Vergleich zu ocp zeigt sich eine kleine Änderung der innersten Schicht. Das bedeutet, dass  $\text{GeCl}_4$ -Spezies auch bei negativen Potentialen die Schichten beeinflussen. Bei  $-0,8$  V (Abb. 3.52c) wird keine Veränderung des Abstands der innersten Schicht gefunden, aber eine größere Durchdringung, der innersten Schicht mit  $\sim 14$  nN beobachtet. Aus Abbildung 3.51 und 3.52 kann man zusammenfassen, dass  $\text{GeBr}_4$  einen etwas stärkeren Einfluss auf die Solvationsstruktur als  $\text{GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  hat.

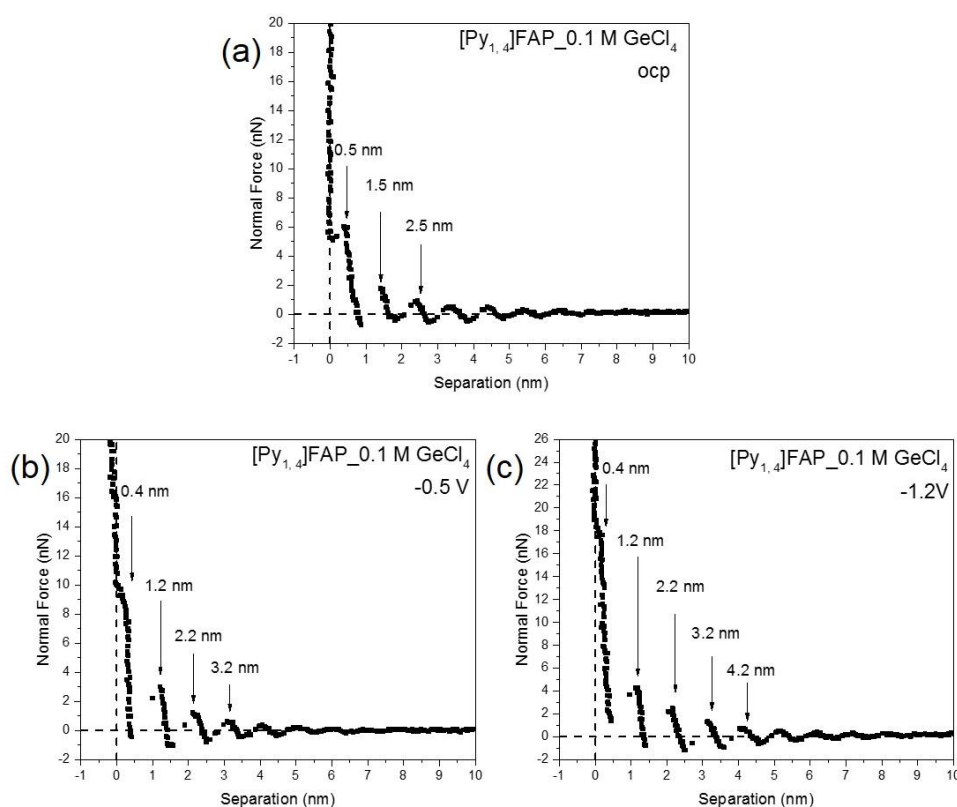


Abb. 3.53 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  mit 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Bei der Änderung des Anions von  $\text{TFSA}^-$  zu  $\text{FAP}^-$  sind Veränderungen in der Grenzflächen-Nanostruktur deutlich zu erkennen. Es können mindestens drei Solvatationsschichten für 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  bei ocp beobachtet werden (Abb. 3.53a). Die innerste Schicht tritt bei einem Abstand von  $\sim 0,5$  nm auf, was mit  $\text{GeCl}_4$  und dem Kation in Zusammenhang gebracht

### 3. Ergebnisse und Diskussion

werden kann. Die zweite und dritte Schicht treten in Abständen von etwa 1,5 und 2,5 nm auf, was bei Anwesenheit von IL-Ionenpaaren der Fall ist. Bei -0,5 V (Abb. 3.53b) tritt eine weitere Schicht auf. Die Dicke der innersten Schicht hat auf ~0,4 nm abgenommen. Daher kann man vermuten, dass eine Änderung der Orientierung der adsorbierten Spezies auf Grund negativerer Potentiale stattgefunden hat. Bei einem angelegten Potential von -1,2 V (Abb. 3.53c) werden fünf Grenzflächenschichten mit der innersten Schicht von ~0,4 nm beobachtet. Die Dicke der folgenden Schichten beträgt jeweils ~1,0 nm. Denkbar ist, dass  $\text{GeCl}_4$ -Kation-Spezies in der innersten Schicht dominieren und dass IL-Ionenpaare in den nachfolgenden Schichten vorhanden sind. Das heißt, dass  $\text{GeCl}_4$  die Grenzflächenstrukturen von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  nicht zerstören kann. Die unterschiedliche Grenzflächenstruktur kann der Grund für die verschiedenen Abscheidungsstrukturen sein.

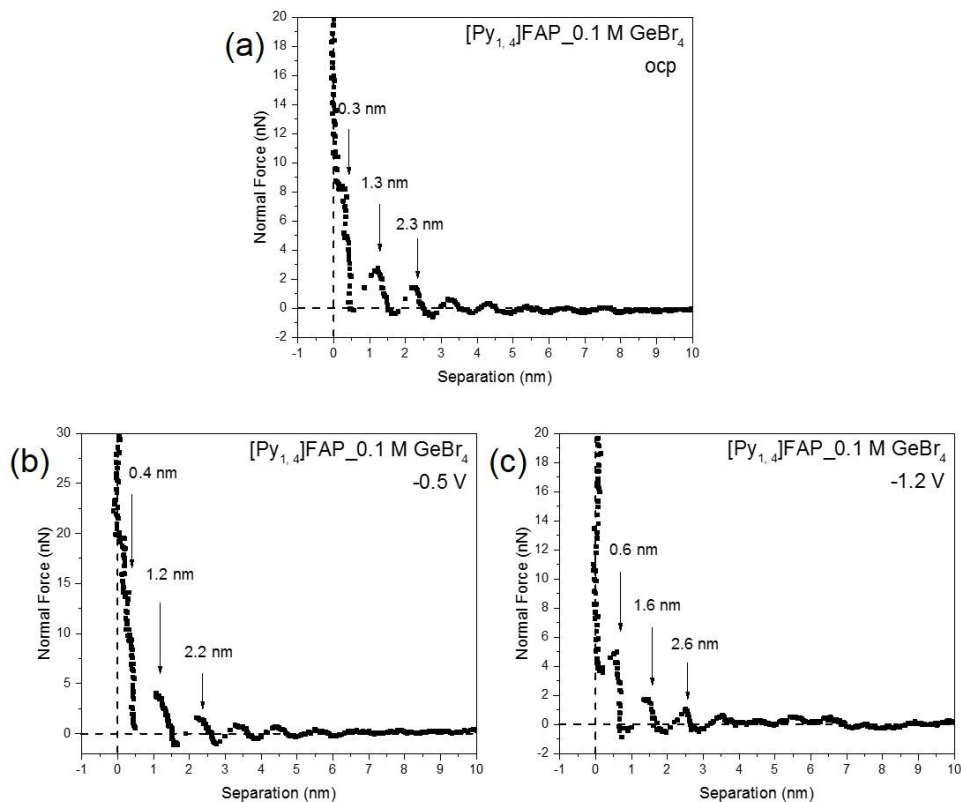


Abb. 3.54 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  mit 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abbildung 3.54 zeigt die Kraft-Abstandskurven von 0,1 M  $\text{GeBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$ . Die Grenzflächenstruktur bei ocp und -0,5 V sieht ganz ähnlich aus (Abb. 3.54a und b). Drei Schichten werden bei ocp und -0,5 V beobachtet. Die innerste Schicht tritt bei ~0,4 nm auf,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

was mit dem Vorhandensein von  $\text{GeBr}_4$  und dem Kation zusammenhängt. Die folgenden Schichtdicken betragen  $\sim 1,0$  nm, was einem Ionenpaar entspricht. Danach werden drei Solvationsschichten bei  $-1,2$  V (Abb. 3.54c) im Abstand von jeweils  $\sim 0,6$ ,  $\sim 1,6$  und  $\sim 2,6$  nm zur Elektrode-Oberfläche beobachtet. Die Änderung der innersten Schicht kann mit der Umlagerung oder Umorientierung der  $\text{GeBr}_4\text{-[Py}_{1,4}\text{]FAP}$ -Spezies an der Grenzfläche zusammenhängen. Aus Abbildung 3.53 und 3.54 kann man zusammenfassen, dass  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{GeBr}_4$  einen eher kleinen Einfluss auf die Solvationsstruktur von  $[\text{Py}_{1,4}\text{]FAP}$  haben.

### 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grenzflächenstrukturen von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Metall- und Halbleiterverbindungen sowie Wasser durch Zyklovoltammetrie, IR-/Raman-Spektroskopie Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht, begleitet durch REM-Messungen von Abscheideprodukten.

Es konnte gezeigt werden, dass das Anion einer IL einen Einfluss auf die Elektrode/IL-Grenzfläche hat. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion werden die Strukturen sowohl in der Volumenphase als auch an der Elektrode/IL-Grenzfläche durch Variation der Anionen verändert (Kapitel 3.1).

Desweiteren wurde der Einfluss von Wasser in [EMIm]TfO/H<sub>2</sub>O-Mischungen untersucht, wobei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und IL gefunden wurden. Aufgrund der fortschreitenden Bildung von [EMIm]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O- und TfO<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O-Spezies wird die Wechselwirkung zwischen [EMIm]<sup>+</sup> und TfO<sup>-</sup> ab ca. 30 Vol. % Wasser geschwächt bzw. zerstört. Mittels *in situ* AFM konnte ein Übergangsbereich eingegrenzt werden: unterhalb 30 Vol. % Wasser werden mehrere Grenzflächenschichten, die aus IL-Ionenpaaren bestehen, beobachtet, während oberhalb von 50 Vol. % Wasser nur noch eine Grenzflächenschicht der IL-Kationen erhalten wird. Durch die Zugabe einer definierten Wassermenge zur IL kann die Grenzfläche so modifiziert werden, dass sich ausschließlich eine Doppelschicht bildet, wie sie in wässrigen Elektrolyten beobachtet wird. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Zugabe von Wasser die elektrochemischen Abscheidungsprozesse verändern kann. So wird mit 30 Vol. % Wasser eine poröse Zn-Struktur elektrochemisch erhalten, während mit 50 Vol. % Wasser eine dichtere Zinkstruktur gebildet wird (Kapitel 3.2.1).

Auch wurde der Einfluss von Wasser auf das Grenzflächenverhalten von [EMIm]OAc und von 1 M Zn(OAc)<sub>2</sub>/[EMIm]OAc untersucht. Die Schwingungsspektroskopie zeigt, dass Wasser-Kation/Anion-Wechselwirkungen die ionische Wechselwirkung beeinflusst. *In situ* AFM-Ergebnisse zeigen, dass unter 20 Vol. % Wasser fast keine Veränderung im Vergleich zur reinen IL auftritt. Wenn die Wasserkonzentration oberhalb von ca. 20 Vol. % Wasser liegt, wird der Abstand der innersten Schicht deutlich vergrößert. Darüber hinaus beeinflusst die Wassermenge im Elektrolyten die elektrochemischen Eigenschaften von 1 M Zn(OAc)<sub>2</sub>/[EMIm]OAc. Es wird beobachtet, dass mindestens 20 Vol. % Wasser notwendig sind, um Zn aus 1 M Zn(OAc)<sub>2</sub>/[EMIm]OAc abzuscheiden. Durch *in situ* AFM kann gezeigt

#### 4. Zusammenfassung

---

werden, dass die Grenzflächenstruktur durch die Anwesenheit von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  verändert wird, wenn die Wasserkonzentration oberhalb von 20 Vol. % liegt (Kapitel 3.2.2).

In dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, dass die elektrochemische Abscheidung von Zn-Nanodrähten aus ionischen Flüssigkeiten möglich ist. Es zeigt sich, dass die Anwesenheit von  $\text{GaCl}_3$  in der Zinksalze enthaltenden ionischen Flüssigkeit den Wachstumsprozess beeinflussen kann. Aus REM- und *in situ* AFM-Untersuchungen ist erkennbar, dass ein Verständnis der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche im Hinblick auf das Wachstum von Nanodrähten wichtig ist. Diese Ergebnisse eröffnen neue Wege, Nanodrähte aus verschiedenen Metallen und Halbleitern durch templatfreie elektrochemische Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten herzustellen (Kapitel 3.3.1).

Eine Dendriten-freie Zn-Abscheidung mit einer nanokristallinen Struktur kann aus  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  in Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  erhalten werden. Die Zugabe von Metallsalzen zu ionischen Flüssigkeiten verändert die Struktur der Grenzflächenschicht. Ein dünner Film aus einer Zn-Ni-Legierung beeinflusst die Keimbildung und das Wachstum von Zn. Aus *in situ* AFM-Untersuchungen geht hervor, dass die Grenzflächenstruktur der IL durch Anwesenheit von 0,1 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  stark gestört wird. In Anwesenheit von 0,015 M  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  und 0,1 M  $\text{ZnCl}_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  werden zwei Grenzflächenschichten beobachtet, wobei der Abstand der innersten Schicht bei  $\sim 0,3$  nm liegt (Kapitel 3.3.2).

Das elektrochemische Verhalten von  $\text{SiCl}_4$  in drei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, die aus dem  $[\text{Py}_{1,4}]^+$ -Kation und drei verschiedenen Anionen bestehen, erwies sich als unterschiedlich. In den Raman-Spektren zeigen sich wenige Änderungen in den Eigenschaften der ILs bzw. ihren Lösungen mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$ . Beim Erhöhen der Konzentration von  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  treten keine deutlichen Veränderungen im Spektrum auf. Allerdings können deutliche Änderungen bei Erhöhung der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  beobachtet werden. Mit *in situ* AFM wird beobachtet, dass die Änderung des Elektrodenpotentials die Grenzflächen-Nanostruktur in allen drei ionischen Flüssigkeiten beeinflusst, wobei vor der beginnenden Si-Abscheidung eine klassische Doppelschichtstruktur erhalten wird (Kapitel 3.4.1).

Zur Untersuchung der IL/Au(111)-Grenzflächenstruktur in der Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ ,  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei verschiedenen Elektrodenpotentialen wurde *in situ* AFM angewendet. Es zeigt sich, dass das Anion der IL einen starken Einfluss auf die Struktur der  $\text{GaCl}_3$ -IL/Elektrode-Grenzfläche hat. Die Kraft-Abstand-Kurven zeigen, dass das

#### 4. Zusammenfassung

---

angelegte Elektrodenpotential einen Einfluss auf die Struktur der Grenzfläche hat, und eine Reorganisation der elektroaktiven Spezies an der Oberfläche beobachtet wird (Kapitel 3.4.2).

Schließlich wird die Ge-Abscheidung an der IL/Elektrode-Grenzfläche in Anwesenheit von  $\text{GeCl}_4/\text{GeBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  vorgestellt. Aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,1 M  $\text{GeCl}_4$  werden durch elektrochemische Abscheidung Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 500 nm beobachtet, die aus kleineren Ge-Nanopartikeln von 50-100 nm Größe bestehen. Die Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,1 M  $\text{GeBr}_4$  ergibt größere Ge-Nanopartikel im Bereich von 1-1,5  $\mu\text{m}$ . Man kann zusammenfassen, dass Ge-Salze auf  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  einen deutlicheren Einfluss als auf  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  haben (Kapitel 3.4.3).

## 5. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele fundamentale Untersuchungen mittels *in situ* AFM durchgeführt, um die Eigenschaften der Elektrode/IL-Grenzfläche zu untersuchen.

Es wurde gefunden, dass Wasser die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten modifizieren kann, wie z. B. durch Abnahme der elektrochemischen Fenster und Änderung der Elektrolyte/Elektrode-Grenzflächenstrukturen. In der Literatur wurden zahlreiche organische Lösungsmittel in Mischung mit ILs verwendet, z. B. ILs mit Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat (PC), n-Hexan oder Ethylencarbonat (EC). Daher wäre auch die Grenzfläche Elektrode/IL-organische Lösung ein wichtiges Forschungsgebiet.

Außerdem spielt die Temperatur auch eine sehr wichtige Rolle für die Elektrode/IL-Grenzfläche. In künftigen Arbeiten könnten Grenzflächenuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen mittels *in situ* AFM durchgeführt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt für weitere Arbeiten könnten Anode-Materialien sein. Zum Beispiel sind Silizium und Germanium wichtige Anoden-Materialien. Das Grenzflächenverhalten von IL-Elektrolyten auf Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen ist weitgehend unbekannt.

In dieser Arbeit wurden auch die Einflüsse von Metallsalzen bzw. Halbleiterverbindungen auf die Grenzfläche ILs/Elektrode gezeigt. In der Batterieanwendung zielt die Synthese von neuen Elektrodenmaterialien darauf ab, die Energie- und Leistungsdichte von Batterien zu erhöhen. Das Grenzflächenverhalten von Akkumaterialien ist weitgehend unbekannt.



## 6. Publikationen

Die folgenden Arbeiten wurden in den letzten 3 Jahren veröffentlicht:

(\* als Ergebnisse in dieser Doktorarbeit verwendet)

- \*1. A. Lahiri, N. Behrens, G. Pulletikurthi, **T. Cui**, F. Endres, In Situ Atomic Force Microscopy and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies on the Electrodeposition and Oxidation of Silicon, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 14499-14510.
- \*2. A. Lahiri, M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, **T. Cui**, V. Klemm, D. Rafaja, F. Endres, Modification of the Electrolyte/Electrode Interface for the Template free Electrochemical Synthesis of Metal Nanowires from Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (2018) 1272-1278.
- \*3. M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, **T. Cui**, F. Endres, Electrodeposition of Zinc from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-water Mixtures: Investigations on the Applicability of the Electrolyte for Zn-Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) D354-D363.
- 4. Z. Liu, **T. Cui**, G. Li, A. Borodin, C. Kuhl, F. Endres, A battery-supercapacitor hybrid device composed of metallic zinc, a biodegradable ionic liquid electrolyte and graphite, *J. Solid State Electrochem.*, 22 (2018) 91-101.
- 5. N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, **T. Cui**, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin and F. Endres, The Au(111)/IL interfacial nanostructure in the presence of precursors and its influence on the electrodeposition process, *Faraday Discuss.*, 206 (2018) 459-473.
- 6. Z. Liu, G. Li, **T. Cui**, A. Lahiri, A. Borodin, F. Endres, Tuning the electronic environment of zinc ions with a ligand for dendrite-free zinc deposition in an ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 25989-25995.
- 7. Z. Liu, **T. Cui**, G. Li, F. Endres, Interfacial nanostructure and asymmetric electrowetting of ionic liquids, *Langmuir*, 33 (2017) 9539-9547.
- 8. G. Pulletikurthi, M. S. Ghazvini, **T. Cui**, N. Borisenko, T. Carstens, A. Borodin, F. Endres, Electrodeposition of Zinc Nanoplates from an Ionic Liquid Composed of 1-Butylpyrrolidine and ZnCl<sub>2</sub>: Electrochemical, in situ AFM and Spectroscopic Studies, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 455-464.
- \*9. Z. Liu, **T. Cui**, T. Lu, M. S. Ghazvini, F. Endres, Anion Effects on the Solid/Ionic Liquid Interface and the Electrodeposition of Zinc, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 20224-20231.

## 6. Publikationen

---

- \*10. **T. Cui**, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, G. Pulletikurthi, C. Kuhl, F. Endres, Influence of Water on the Electrified Ionic Liquid/Solid Interface: A Direct Observation of the Transition From a Multilayered Structure to a Double Layer Structure, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 9341-9349.
11. Z. Liu, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, **T. Cui**, F. Endres, Suppressing the dendritic growth of zinc in an ionic liquid containing cationic and anionic zinc complexes for battery applications, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 8089-8098.
- \*12. Z. Liu, **T. Cui**, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, T. Carstens, M. Olschewski, F. Endres, Dendritenfreie elektrochemische Abscheidung von nanokristallinem Zink aus einer Nickeltriflat-haltigen ionischen Flüssigkeit für wiederaufladbare Zn-Batterien, *Angew. Chem.*, 55 (2016) 2889-2893.
13. A. Lahiri, N. Behrens, G. Pulletikurthi, A. Yochelis, E. Kroke, **T. Cui**, F. Endres, Electrochemically induced phase separation and in situ formation of mesoporous structures in ionic liquid mixtures, *Sci. Adv.*, accepted.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Helmholtz, *Ann. Phys.*, 89 (1853) 353.
- [2] F. Endres, O. Hofft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 1724.
- [3] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68 (1997) 351.
- [4] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800 (1914) 405.
- [5] F. H. Hurley, *United States Patent*, 2446331 (1948).
- [6] T. P. Wier Jr., F. H. Hurley, *United States Patent*, 2446349 (1948).
- [7] F. N. Hurley, T. P Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 207.
- [8] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3264.
- [9] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 323.
- [10] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1263.
- [11] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2099.
- [12] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature*, 323 (1986) 614.
- [13] S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1986), 6399.
- [14] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, 51 (1986), 480.
- [15] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1391.
- [16] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0 (1992) 965.
- [17] F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3165.
- [18] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 5 (2003) 361.
- [19] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 1168.
- [20] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4164.

- [21] H. Ohno, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, (2005).
- [22] S. Zein El Abedin, F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 58.
- [23] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101.
- [24] P. C. Trulove, R. A. Mantz, *Org. Proc. Res. Dev.*, 7 (2003) 223.
- [25] Q. Yang, D. D. Dionysiou, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004) 229.
- [26] J. Fuller, R. T. Carlin, *The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ*, (1998) 227.
- [27] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 4 (2002) 73.
- [28] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3 (2001) 156.
- [29] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, *Nature*, 439 (2006) 831.
- [30] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, 39 (2000) 3772.
- [31] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes, 15<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, 2003.
- [32] J. D. Holbrey, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Ionic Liq. Synth.*, (2003) 68.
- [33] D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. J. Gores, M. Uerdingenc, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, 0 (2005) 5080.
- [34] D. W. Armstrong, L. He, Y.-S. Liu, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 3873.
- [35] J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, (1998) 1765.
- [36] P. Y. Chen, I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 441.
- [37] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.*, 8 (2006) 172.
- [38] K. R. Seddon, A. S. Stark, M. J. Torres, R. D. Rogers, K. R. Seddon, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, (2004).
- [39] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.*, 3 (2002) 161.
- [40] O. O. Okoturo, T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 568 (2004) 167.

- [41] L. C. Branco, J. N. Rosa, R. Moura, J. Joaquim, C. A. M. Afonso, *Chem. Europ. J.*, 8 (2002) 3671.
- [42] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.*, 219 (2004) 93.
- [43] U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.*, 24 (2000) 1009.
- [44] L. G. Gouy, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 149 (1909) 654.
- [45] L. G. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.*, 9 (1910) 457.
- [46] O. Z. Stern, *Elektrochem.*, 30 (1924) 508.
- [47] S. Srinivasan, Springer eBooks, *Fuel Cell.*, Chapter 2, 2006.
- [48] N. Borisenko, R. Atkin, F. Endres, *Interface*, 23 (2014) 59.
- [49] V. Ivaništšev, S. O'Connor, M. V. Fedorov, *Electrochem. Commun.*, 48 (2014) 61.
- [50] M. A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E. T. Fox, W. A. Henderson, J. N. Israelachvili, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 110 (2013) 9674.
- [51] R. Atkin, G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 5162.
- [52] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Pys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 1709.
- [53] Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 13008.
- [54] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 2978.
- [55] S. Perkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 5052.
- [56] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science*, 300 (2003) 2072.
- [57] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2238.
- [58] C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 745.
- [59] V. A. Nikitina, F. Gruber, M. Jansen, G. A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, 103 (2013) 243.
- [60] R. M. Lynden-Bell, *J. Chem. Phys.*, 129 (2008) 204503.
- [61] R. M. Lynden-Bell, M. G. Del Popolo, T. G. A. Youngs, J. Kohanoff, C. G. Hanke, J. B. Harper, C. C. Pinilla, *Acc. Chem. Res.*, 40 (2007) 1138.

- [62] J. Zhang, A. Bond, D. MacFarlane, S. Forsyth, J. Pringle, A. Mariotti, A. Glowinski, A. Wedd, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 5123.
- [63] M. Z. Bazant, B. D. Storey, A. A. Kornyshev, *Phys. Rev. Lett.*, 106 (2011) 046102.
- [64] Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 7119.
- [65] Q. Shao, *J. Chem. Phys.*, 139 (2013) 115102/1.
- [66] M. Kar, T. J. Simons, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 18658.
- [67] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Angew. Chem.*, 51 (2012) 7468.
- [68] W. Jiang, Y. Wang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4812.
- [69] N. Yaghini, L. Nordstierna, A. Martinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9266–9275.
- [70] A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, S. Vasenkov, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 6353.
- [71] T. Singh, A. Kumar, *Vib. Spectrosc.*, 55 (2011) 119.
- [72] C. M. Burba, N. M. Rocher, R. Frech, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 11453.
- [73] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5192.
- [74] T. Iwahashi, Y. Sakai, D. Kim, T. Ishiyama, A. Morita, Y. Ouchi, *Faraday Discuss.*, 154 (2012) 289.
- [75] R. G. Horn, D. F. Evans, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 3531.
- [76] B. D. Fitchett, J. C. Conboy, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20255.
- [77] J. A. Smith, O. Werzer, G. B. Webber, G. G. Warr, R. Atkin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 64.
- [78] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5257.
- [79] J. F. Parker, C. N. Chervin, E. S. Nelson, D. R. Rolison, J. W. Long, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1117.

- [80] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 6849.
- [81] Z. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 15945.
- [82] Z. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 89 (2013) 635.
- [83] J. K. S. Goodman, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) D418.
- [84] J. K. Stark, Y. Ding, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) D337.
- [85] J. K. Stark, Y. Ding, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1100.
- [86] R. Al-Salman, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 3830.
- [87] J. M. Yang, S. P. Gou, I. W. Sun, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 2686.
- [88] A. P. Abbott, J. C. Barron, G. Frisch, K. S. Rydera, A. F. Silva, *Electrochim Acta*, 56 (2011) 5272.
- [89] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature*, 451 (2008) 163.
- [90] G. Franzo, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, F. Priolo, *Appl. Phys. A*, 74 (2002) 1.
- [91] S. L. Jaiswal, J. T. Simpson, S. P. Withrow, C. W. White, P. M. Norris, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 77 (2003) 57.
- [92] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7 (2004) A93.
- [93] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008) 31.
- [94] A. Esmanski, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 1999.
- [95] T. Song, J. Xia, J. H. Lee, D. H. Lee, M. S. Kwon, J. M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K. C. Hwang, J. A. Rogers, U. Paik, *Nano Lett.*, 10 (2010) 1710.

- [96] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T. M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, *Small*, 5 (2009) 2236.
- [97] A. K. Agrawal, A. E. Austin, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1981) 2292.
- [98] J. Gobet, H. Tannenberger, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 109.
- [99] T. Munisamy, A. J. Bard, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3797.
- [100] H. Li, F. Endres, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 14624.
- [101] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.*, 8 (2008) 307.
- [102] X. Meng, R. Al-Salman, J. Zhao, N. Borissenko, Y. Li, F. Endres, *Angew. Chem.*, 48 (2009) 2703.
- [103] R. Al-Salman, J. Mallet, M. Molinari, P. Fricoteaux, F. Martineau, M. Troyon, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6233.
- [104] A. Lahiri, A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 121 (2014) 154.
- [105] R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, Marcel Dekker, New York (1996) p. 206.
- [106] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1 (1973) 1065.
- [107] J. M. Shafir, J. A. Plambeck, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2131.
- [108] P. Y. Chen, Y. F. Lin, I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3290.
- [109] V. V. Smolenskii, A.L. Bove, A.A. Khokhryakov, A.G. Osipenko, *Radiochemistry*, 45 (2003) 449.
- [110] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage. WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
- [111] H. K. Kashayap, C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, C. J. Margulis, E. W. J. Castner, *Faraday Discuss.*, 154 (2011) 133.
- [112] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 6855.
- [113] A. C. Hillier, S. Kim, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 18808.



- [114] JPK Instruments Technical Note, A practical guide to AFM force spectroscopy and data analysis.
- [115] T. J. Senden, *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.*, 6 (2001) 95.
- [116] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim, J. *Phys. Chem. B*, 112 (2008) 4735.
- [117] S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlstrom, P. Johansson, Y. Ouchi, D. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9591.
- [118] Z. Liu, T. Cui, T. Lu, M. S. Ghazvini, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 20224.
- [119] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 21903.
- [120] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 1944.
- [121] Y. Z. Zheng, N. N. Wang, J. J. Luo, Y. Zhou, Z. W. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 18055.
- [122] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13266.
- [123] Z. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, 16 (2015) 970.
- [124] E. Zoidis, J. Yarwood, T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard, *J. Mol. Liq.*, 64 (1995) 197–210.
- [125] M. P. Conrad, H. L. Strauss, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 1668.
- [126] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 13177.
- [127] T. Cui, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, G. Pulletikurthi, C. Kuhl, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 9341.
- [128] J. M. Andanson, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 12210.
- [129] N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 12662.
- [130] G. Feng, X. Jiang, R. Qiao, A. A. Kornyshev, *ACS Nano*, 8 (2014) 11685.
- [131] J. M. Black, D. Walters, A. Labuda, G. Feng, P. C. Hillesheim, S. Dai, P. T. Cummings, S. V. Kalinin, R. Proksch, N. Balke, *Nano Lett.*, 13 (2013) 5954.

- [132] Y. Chen, S. Li, Z. Xue, M. Hao, T. Mu, *J. Mol. Struct.*, 120 (2015) 1079.
- [133] M. Brehm, H. Weber, A. S. Pensado, A. Stark, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 5030.
- [134] H. Du, X. Qian, *Carbohydrate Research*, 346 (2011) 1985.
- [135] M. Thomas, M. Brehm, O. Hollo  czki, Z. Kelemen, L. Nyula  szi, T. Pasinszki, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.*, 141 (2014) 24510.
- [136] W. Shi, K. Damodaran, H. B. Nulwala, D. R. Luebke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 15897.
- [137] T. J. Simons, P. C. Howlett, A. A. J Torriero, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 2662.
- [138] M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, T. Cui, C. Kuhl, F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) D1.
- [139] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.*, 47 (2008) 3830.
- [140] K. Fumino, K. Wittler, R. Ludwig, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 9507.
- [141] M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, F. Endres, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 598.
- [142] A. Lahiri, M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, T. Cui, V. Klemm, D. Rafaja, F. Endres, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (2018) 1272-1278.
- [143] Z. Liu, T. Cui, G. Z. Li, F. Endres, *Langmuir*, 33 (2017) 9539.
- [144] Z. Liu, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.*, 18 (2014) 2581.
- [145] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, O. H fft, R. Al-Salman, W. Maus-Friedrichs, N. Bocchi, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 218.
- [146] Z. Liu, T. Cui, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, T. Carstens, M. Olschewski, F. Endres, *Angew. Chem.*, 55 (2016) 2889.
- [147] Z. Liu, S. Zein El Abedin, M. S. Ghazvini, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11362.

- [148] A. Lahiri, G. Pulletikurthi, N. Behrens, T. Cui, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 14499.
- [149] Y. Nishimura, Y. Fukunaka, C. R. Miranda, T. Nishida, T. Nohira, R. Hagiwara, *ECS Trans.*, 16 (2009) 1.
- [150] T. Carstens, A. Lahiri, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 14736.
- [151] J. X. Mao, K. Damodaran, *Ionics*, 21 (2015) 1605.
- [152] A. Lahiri, T. Carstens, R. Atkin, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 16734.
- [153] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, F. Endres, *Faraday Discuss.*, 206 (2018) 459.

## 8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tab. 1.1 Typische Kationen und Anionen von Ionischen Flüssigkeiten

Tab. 1.2 Viskosität von  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$  Salzen bei 10 °C, 20 °C und 30 °C

Tab. 1.3 Viskosität von  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$  Salzen bei 20 °C in Abhängigkeit verschiedener Kettenlängen der Seitenkette

Tab. 2.1 Die Strukturen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Tab. 2.2 Verwendete Metall- und Halbleiterverbindungen

Abb. 1.1 Schematische Gegenüberstellung des elektrochemischen Fensters von Wasser mit dem elektrochemischen Fenster von Ionischen Flüssigkeiten

Abb. 1.2 Entwicklung des Doppelschicht-Modells an der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche

Abb. 1.3 Ionenschichten in der Nähe einer Elektrodenoberfläche

Abb. 1.4 Ionische Flüssigkeit-Doppelschichtenstruktur: „*Overscreening*“ und „*Crowding*“

Abb. 2.1 Prinzip eines Rasterkraftmikroskops

Abb. 2.2 Schematische Darstellung der vertikalen Kippbewegung beim Annähern und Zurück-ziehen des Cantilevers an eine unbekannte Oberfläche

Abb. 2.3 Annäherung (rot) und Zurückziehen (blau) bei einer Au(111) Oberfläche an Luft

Abb. 2.4 Umwandlung einer Deflektion-Abstandskurve zur Kraft-Abstandskurve

Abb. 2.5 Elektrochemische Zelle für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Abb. 2.6 Schaltung eines Potentiostaten (vereinfacht)

Abb. 2.7 Dreiecksspannung und daraus entstehender Strom (gegen Zeit)

Abb. 2.8 Zykelvoltammogramm eines reversiblen Elektrodenprozess

Abb. 2.9 Unterschiedliche Schwingungsarten

Abb. 2.10 Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuungen

Abb. 2.11 Aufbau und Wirkungsweise eines REM

Abb. 3.1 FIR-Spektren von [EMIm]TFSI, [EMIm]TfO, [EMIm]OMs und [EMIm]OAc zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$

## 8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 3.2 FTIR-Spektren von [EMIm]TFSI, [EMIm]TfO, [EMIm]OMs und [EMIm]OAc zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 3.3 Kraft-Abstand-Kurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TFSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei ocp

Abb. 3.4 Kraft-Abstandskurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TFSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei -0,5 V

Abb. 3.5 Kraft-Abstandskurven von (a) [EMIm]TfO, (b) [EMIm]TFSA, (c) [EMIm]OMs und (d) [EMIm]OAc bei -1,0 V

Abb. 3.6 Vergleich der IR- und Raman Spektren von [EMIm]TfO mit Wasserkonzentrationen von 10-70 Vol. %

Abb. 3.7 Auftragung der mittels Raman ermittelten Verschiebung des asymmetrische  $\text{CF}_3^-$ -Peak gegen unterschiedlichen Wasserkonzentrationen in der IL

Abb. 3.8 Raman-Spektren zwischen 1000 und 1300  $\text{cm}^{-1}$  für reines [EMIm]TfO und Wasser Mischungen in unterschiedlichen Verhältnisse

Abb. 3.9 Änderung der Wellenzahl der IR-Spektren für die asymmetrische Schwingung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{CF}_3$  für reines [EMIm]TfO und Wasser Mischungen in unterschiedlichen Verhältnisse

Abb. 3.10 Zyklovoltammogramme der reinen [EMIm]TfO und IL mit 10, 30, 50 und 70 Vol. % Wasser auf Au (111) vs. Pt (Potentialvorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s)

Abb. 3.11 Kraft-Abstandskurven für AFM-Messungen von [EMIm]TfO und [EMIm]TfO mit 10 Vol. % Wasser bei (a, d) -0.2 V, (b, e) -0.5 V und (c, f) -1,0 V

Abb. 3.12 Kraft-Abstandskurven von [EMIm]TfO mit 30 Vol. % und 50 Vol. % Wasser bei (a, d) -0.2 V, (b, e) -0.5 V und (c, f) -1,0 V

Abb. 3.13 Kraft-Abstandskurven von [EMIm]TfO mit 30 Vol. %, 40 Vol. % und 50 Vol. % Wasser bei -1,0 V

Abb. 3.14 REM-Aufnahme der Zn Abscheidung aus 0,2 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in (a) [EMIm]TfO + 30 Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$  und (b) [EMIm]TfO + 50 Vol. %  $\text{H}_2\text{O}$

Abb. 3.15 FIR-Spektren von [EMIm]OAc mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen zwischen 75 und 250  $\text{cm}^{-1}$

## 8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 3.16 (a) MIR-Spektren von [EMIm]OAc-Wasser-Mischungen zwischen 2600 und 3800  $\text{cm}^{-1}$  (b) Raman-Spektren der CH-Dehnungsschwingung von IL-Wasser-Mischungen zwischen 2800 und 3050  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 3.17 Raman-Spektren der C-C-Dehnungsschwingung und C=O-Biegungsschwingung von  $\text{OAc}^-$  in reinem [EMIm]OAc und [EMIm] OAc mit Wasser zwischen 880-940  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 3.18 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 10 Vol. % Wasser bei (a, c) -0.5 V und (b, d) -1,0 V

Abb. 3.19 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc mit 20 Vol. % und 30 Vol. % Wasser bei ocp (a und d), -0.5 V (b und e) und -1,0 V (c und f)

Abb. 3.20 Zyklovoltammogramme einer Lösung von 1 M  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in [EMIm]OAc und [EMIm]OAc/Wasser-Mischung auf Au(111) vs. Zink

Abb. 3.21 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in [EMIm]OAc (a und d) und [EMIm]OAc mit 10 Vol. % Wasser (b und e) bzw. 20 Vol. % Wasser (c und f) bei -0.5 V und -1,0 V mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (rote Kurve) bzw. ohne (schwarze Kurve)

Abb. 3.22 Zyklovoltammogramme von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  ohne/mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au vs. Pt (a und b); REM-Aufnahme der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au (c); Zyklovoltammogramme von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au gegen Pt (d und e) und REM-Aufnahme der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au (f)

Abb. 3.23 REM-Aufnahme einer Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  ohne (a) bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  (b) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au

Abb. 3.24 REM-Aufnahme einer Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne (a) bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  (b) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au

Abb. 3.25 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$

Abb. 3.26 *In situ* AFM-Topographie von  $\text{ZnCl}_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei (a) -1,2 V und (b) -1,4 V

Abb. 3.27 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) von 0,4 M  $\text{ZnCl}_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$

Abb. 3.28 Zyklovoltammogramme von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne bzw. mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au(111) gegen Pt-Ref. (a und b) und REM-Aufnahme der Zn-Abscheidung von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  mit 0,05 M  $\text{GaCl}_3$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Au (c)

## 8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 3.29 Kraft-Abstandskurven auf Au(111) von 0,4 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.30 REM-Aufnahmen der Zn-Abscheidung von 0,1 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  ohne (a, b) bzw. mit (c, d) 0,015 M  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  auf Au

Abb. 3.31 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.32 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  mit 0,1 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.33 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{EMIm}]\text{TfO}$  mit 0,1 M  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  und 0,015 M  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.34 Zyklovoltammetrie von (a) 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  (schwarze Kurve) und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  (rote Kurve) bzw. (b) 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  (schwarze Kurve) bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  (rote Kurve) in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$

Abb. 3.35 Zyklovoltammetrie von 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$

Abb. 3.36 Raman-Spektren der reinen ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  bzw.  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  und in Anwesenheit von 0,1 M bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$

Abb. 3.37 Raman-Spektren der reinen  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  und mit 0,1 M bzw. 0,25 M  $\text{SiCl}_4$

Abb. 3.38 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.39 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  mit 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.40 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.41 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  mit 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.42 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  mit 0,1 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.43 *In situ* AFM-Ergebnisse von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FAP}$  mit 0,25 M  $\text{SiCl}_4$  bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.44 REM-Aufnahmen von Si-Abscheidungen aus unterschiedlichen ILs bei -2,4 V

Abb. 3.45 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,05 M GaCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.46 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,3 M GaCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.47 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit 0,3 M GaCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.48 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FSA mit 0,3 M GaCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.49 CV von 0,1 M GeCl<sub>4</sub> in (a) [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und (b) [Py<sub>1,4</sub>]FAP auf Au. REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen aus (c) [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und (d) [Py<sub>1,4</sub>]FAP

Abb. 3.50 CV von 0,1 M GeBr<sub>4</sub> in (a) [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und (b) [Py<sub>1,4</sub>]FAP auf Au. REM-Aufnahmen von Ge-Abscheidungen aus (c) [Py<sub>1,4</sub>]TFSA und (d) [Py<sub>1,4</sub>]FAP

Abb. 3.51 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit 0,1 M GeCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.52 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]TFSA mit 0,1 M GeBr<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

Abb. 3.53 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FAP mit 0,1 M GeCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen

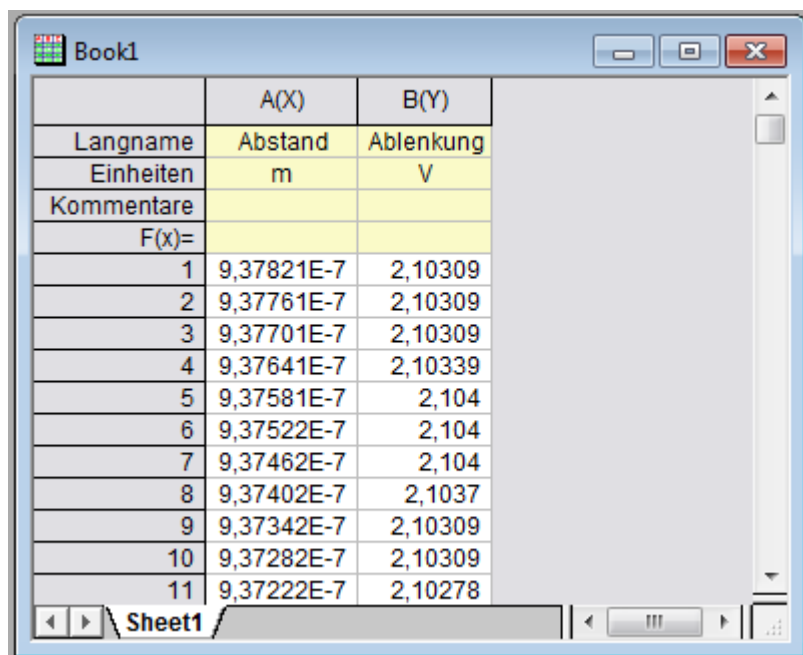
Abb. 3.54 *In situ* AFM-Ergebnisse von [Py<sub>1,4</sub>]FAP mit 0,1 M GeCl<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Potentialen



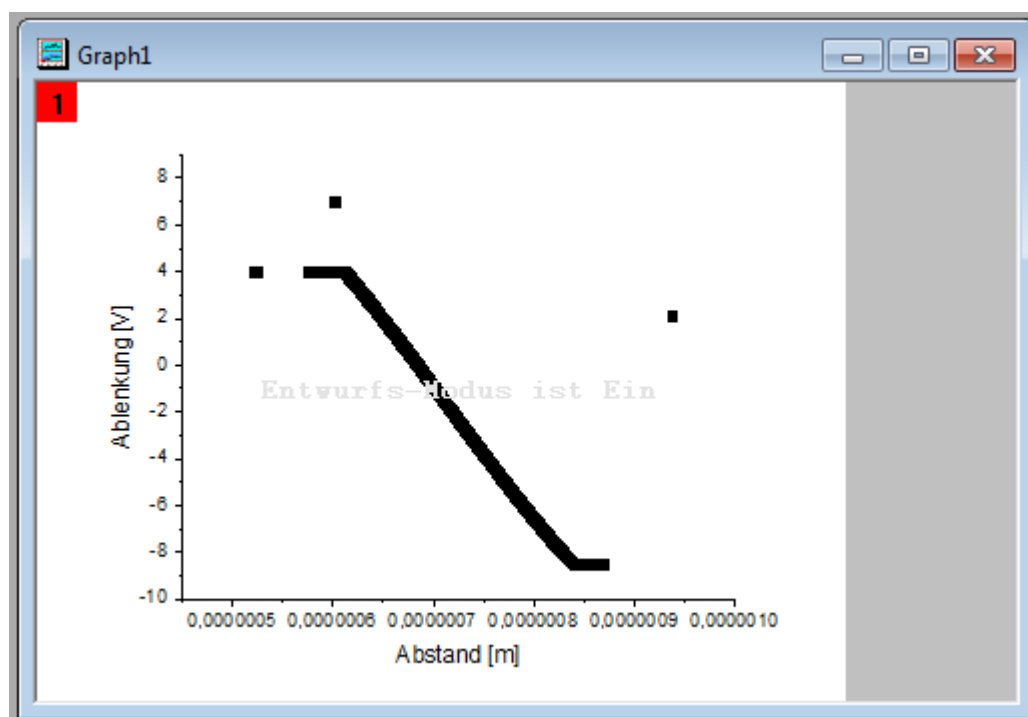
## 9. Anhang

In der Anhang wird eine Auswertung als Beispiel ([EMIm]TfO, bei -1,0V) gezeigt.

### Schritt 1. Rohdaten



	A(X)	B(Y)
Langname	Abstand	Ablenkung
Einheiten	m	V
Kommentare		
F(x)=		
1	9,37821E-7	2,10309
2	9,37761E-7	2,10309
3	9,37701E-7	2,10309
4	9,37641E-7	2,10339
5	9,37581E-7	2,104
6	9,37522E-7	2,104
7	9,37462E-7	2,104
8	9,37402E-7	2,1037
9	9,37342E-7	2,10309
10	9,37282E-7	2,10309
11	9,37222E-7	2,10278



## Schritt 2. Umrechnung

	A(X1)	B(Y1)	C(Y1)	D(X2)	E(Y2)
Langname					
Einheiten					
Kommentare					
12	8,69E-7	-8,51526	2,02744E-7	6,66256E-7	-2,02744E-7
13	8,6894E-7	-8,51556	2,02752E-7	6,66189E-7	-2,02752E-7
14	8,6888E-7	-8,51556	2,02752E-7	6,66129E-7	-2,02752E-7
15	8,68821E-7	-8,51526	2,02744E-7	6,66076E-7	-2,02744E-7
16	8,68761E-7	-8,51587	2,02759E-7	6,66002E-7	-2,02759E-7
17	8,68701E-7	-8,51617	2,02766E-7	6,65935E-7	-2,02766E-7
18	8,68641E-7	-8,51587	2,02759E-7	6,65882E-7	-2,02759E-7
19	8,68581E-7	-8,51587	2,02759E-7	6,65823E-7	-2,02759E-7
20	8,68522E-7	-8,51556	2,02752E-7	6,6577E-7	-2,02752E-7
21	8,68462E-7	-8,51556	2,02752E-7	6,6571E-7	-2,02752E-7
22	8,68402E-7	-8,51587	2,02759E-7	6,65643E-7	-2,02759E-7
23	8,68342E-7	-8,51617	2,02766E-7	6,65576E-7	-2,02766E-7

Werte setzen - [Book1]Sheet1!Col(C)

Formel wcol(1) Col(A) Function Variablen Optionen

Zeile (i): Ab <Auto> Bis <Auto>

Col(C) =  $\text{col(B)} / (-4.2E+7)$

Neu Berechnen Manuell OK Abbrechen Anwenden

Skript vor Anwenden der Formel

Werte setzen - [Book1]Sheet1!Col(D)

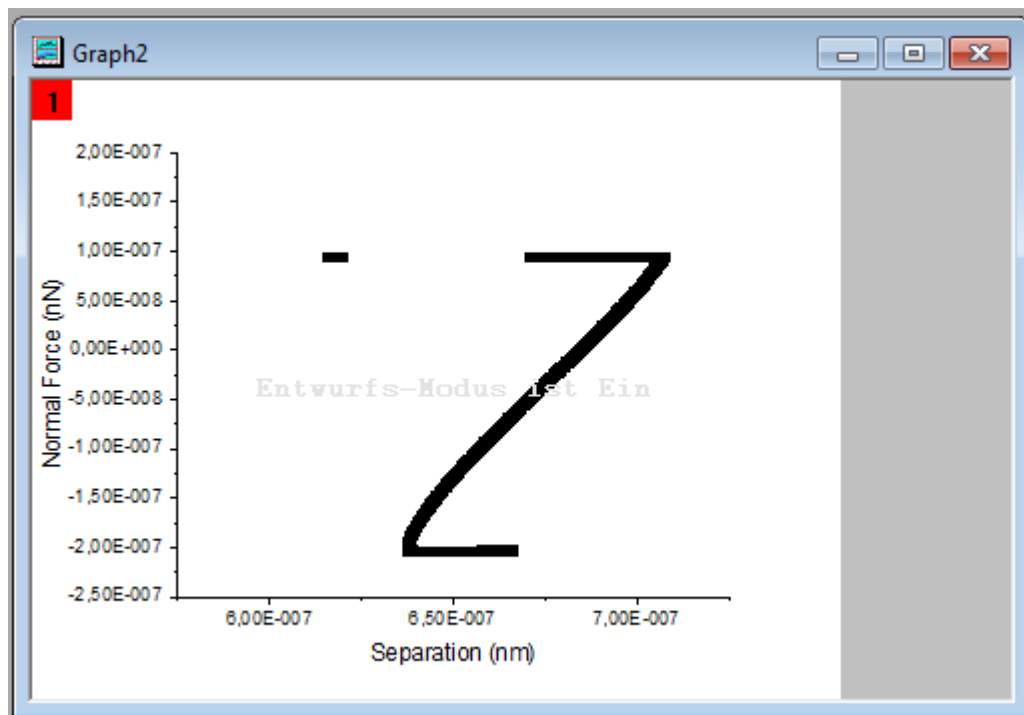
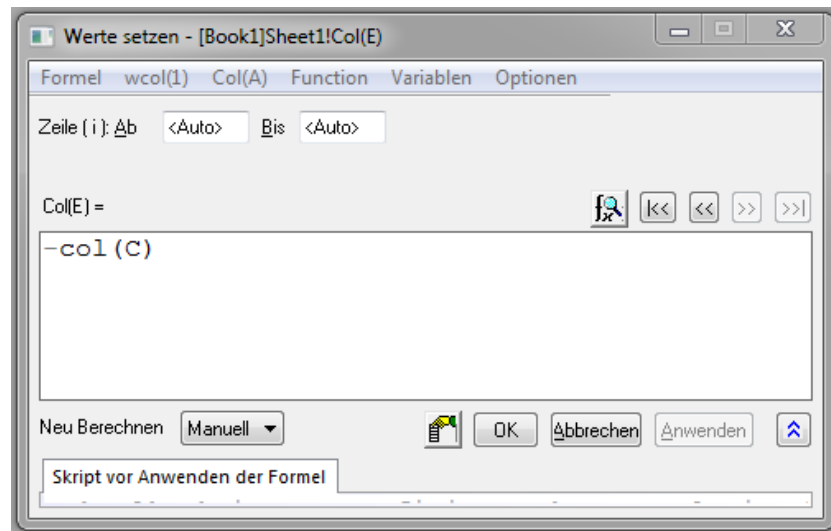
Formel wcol(1) Col(A) Function Variablen Optionen

Zeile (i): Ab <Auto> Bis <Auto>

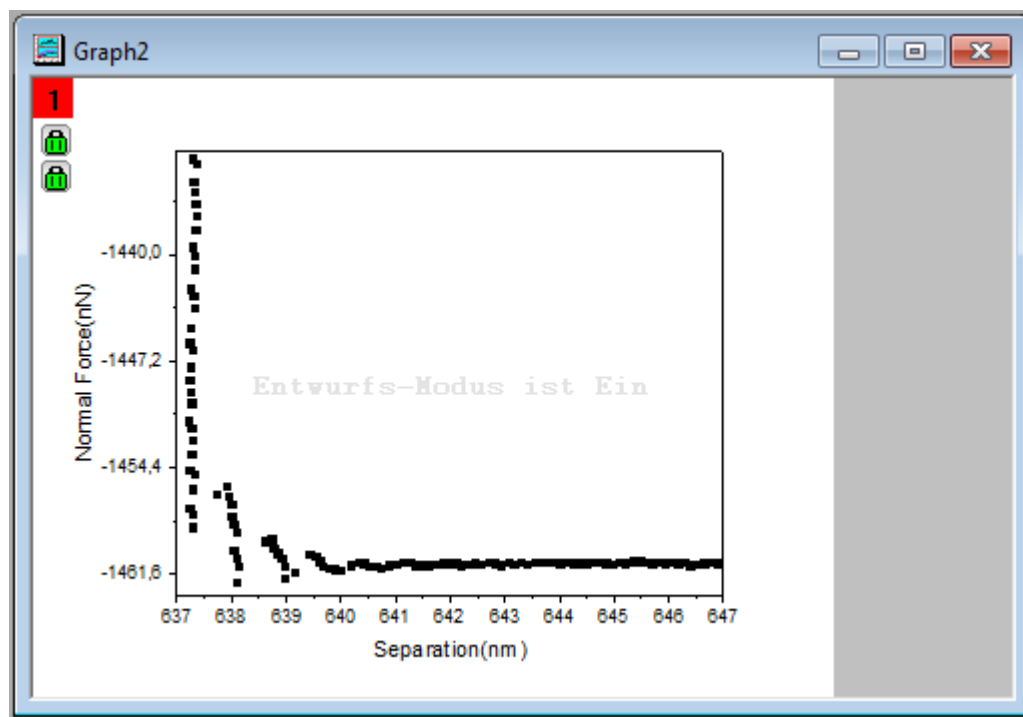
Col(D) =  $\text{col(A)} - \text{col(C)}$

Neu Berechnen Manuell OK Abbrechen Anwenden

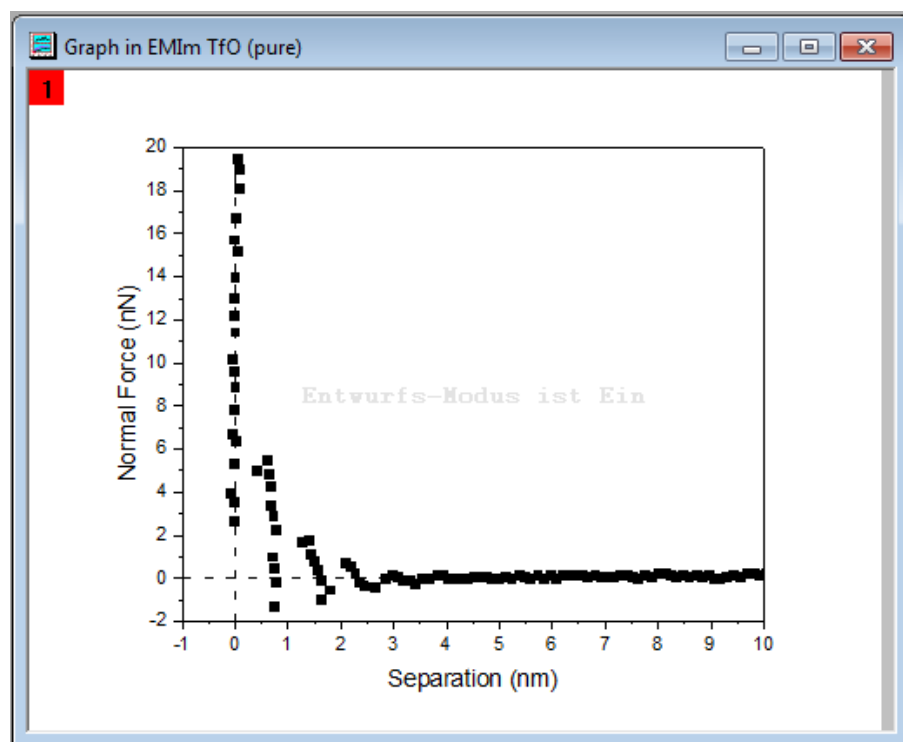
Skript vor Anwenden der Formel



### Schritt 3. Vergrößerung



### Schritt 4. Umstellung



# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Tong Cui  
Geburtsdatum: 29.02.1988  
Geburtsort: Shandong/China  
Staatsangehörigkeit: Chinesisch  
Familienstand: Ledig  
Adresse: Schulstr. 2  
38678 Clausthal-Zellerfeld  
Deutschland  
E-Mail: tc15@tu-clausthal.de  
Tel: +49 176 61354836



## Studium

seit 04/2015 Promotionsstudium am Institut für Elektrochemie der TU Clausthal

10/2011 ~ 07/2014 Masterstudium an der TU Clausthal  
Fachrichtung: Chemie  
Schwerpunkt: Angewandte Chemie  
Abschlussnote: 2,2

09/2006 ~ 07/2011 Bachelorstudium an *Qingdao University of Science & Technology in China*  
Fachrichtung: Chemie  
Schwerpunkt: Angewandte Chemie  
Abschlussnote: 2,4

09/2003 ~ 07/2006 Schulbildung: Oberstufe an *The first Senior high school of Laiyang in China*  
Abschluss: entsprechendes deutsches Abitur (gut)

**Ausgewählte Projekte**

- von 04/2015                      BMBF-Projekt: Zink/Luft-Batterien (LUZI) mit neuartigen  
Materialien für die Speicherung regenerativer Energien und die  
Netzstabilisierung  
Arbeitspakete: Anoden-Material, Grenzflächen-Untersuchungen  
von Ionischen Flüssigkeiten/Elektrode und Batterietests
- 07/2013 ~ 04/2014            Masterarbeit und Projektarbeit am Institut für Technische Chemie  
an der TU Clausthal  
„Modifizierung von Cellulose mit Polycaprolactam“

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres für die interessante Aufgabenstellung, für die gute Betreuung und vielfältige Unterstützung während der Promotion. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Diethelm Johannsmann möchte ich danken für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit danken.

Mein Dank gilt auch den Kolleginnen und Kollegen aus dem Institut, die meine Promotionszeit mit Ihrer Hilfsbereitschaft erheblich bereichert haben. Mein besonderer Dank gilt Dr. Timo Carstens und Dr. Alexandra Prowald, für Ihre Geduld bei der Korrektur dieser Arbeit. Dr. Timo Carstens danke ich für die vielfältige Unterstützung bei Problemen mit dem Rasterkraftmikroskop. Ich bedanke mich auch bei Dr. Lahiri Abhishek, Dr. Zhen Liu, Dr. Giridhar Pulletikurthi und Dr. Natalia Borisenko für die Unterstützung während meines Promotionstudiums. Bei meiner wissenschaftlichen Hilfskraft Lei Wang bedanke ich mich für die Auswertung der AFM-Ergebnisse. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Silvia Löffelholz für die REM-Untersuchungen und bei Barbara Holly für die chemische, technische und organisatorische Rundumversorgung am Institut. Außerdem bedanke ich mich sehr herzlich bei meinen chinesischen Kollegen Jiayi Xu, Qiong Wu und Tianqi Lu für die Hilfe bei meiner Arbeit und im Alltagsleben.

Dass ich heute an dieser Stelle meines Lebens stehe, verdanke ich allen voran meiner Familie und besonders meinen Eltern, denn ohne familiären Rückhalt hätte ich mein Studium und meine Promotion nicht erfolgreich abschließen können. Darüber hinaus danke ich im Besonderen meiner Freundin, die mich zu aller Zeit immer unterstützt hat. Zum Schluss bedanke ich mich herzlich bei allen Bekannten in Clausthal.

Clausthal-Zellerfeld, im Oct. 2018

Tong Cui